

**DIE STRUKTUR DER SAUERSTOFF-ADSORPTIONSSCHICHT
AUF NI (001)-VICINALEBENEN
UND IHRE UMWANDLUNG ZU NICKELOXID**

Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften**

**vorgelegt beim Fachbereich Physik
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main**

von

**Hilmar H. Richter
aus Sellanger**

Frankfurt am Main, Juli 1983



DIE STRUKTUR DER SAUERSTOFF-ADSORPTIONSSCHICHT
AUF NI(001)-VICINALEBENEN
UND IHRE UMWANDLUNG ZU NICKELOXID

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER NATURWISSENSCHAFTEN

VORGELEGT BEIM FACHBEREICH PHYSIK
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

VON

HILMAR H. RICHTER
AUS SELLANGER

FRANKFURT AM MAIN, JULI 1983

GEDRUCKT MIT GENEHMIGUNG DES FACHBEREICHS PHYSIK
DER UNIVERSITÄT FRANKFURT AM MAIN

DEKAN:	PROF. DR. F. GRANZER
ERSTER BERICHTERSTATTER:	PROF. DR. U. GERHARDT
ZWEITER BERICHTERSTATTER:	PROF. DR. F. GRANZER
TAG DER PROMOTION:	5. OKTOBER 1983

FÜR MEINE ELTERN

ABKÜRZUNGEN

AES	.	.	.	Auger-Elektronen-Spektroskopie
DAC	.	.	.	Digital-Analog-Konverter
ELS	.	.	.	energy loss spectroscopy
EM	.	.	.	Elektronen-Monochromator
HPT	.	.	.	high precision translator
LEED	.	.	.	low energy electron diffraction
LDS	.	.	.	local density of states
LSB	.	.	.	least significant bit
Ni	.	.	.	Nickel
NiO	.	.	.	Nickeloxid
O	.	.	.	Sauerstoff

INHALTSVERZEICHNIS

Kurzdarstellung - Abstract

1	Einleitung	1-1
2	Experimentelle Methoden	2-1
2.1	LEED	2-1
2.2	AES	2-6
3	Experimenteller Aufbau	3-1
3.1	Das apparative System	3-1
3.2	Das Datenerfassungssystem für AES	3-1
3.3	Die EM-Einheit	3-5
3.3.1	Die Abbildungseigenschaften des EM's	3-5
3.3.2	Die Konstruktionsdaten der EM-Einheit	3-6
3.3.3	Die Energieunschärfe des EM's	3-7
3.4	Die Präparation des Ni-Kristalls	3-8
4	Meßergebnisse	4-1
4.1	LEED-Ergebnisse	4-1
4.1.1	Die reine Ni-Oberfläche	4-1
4.1.2	LEED an der O-bedeckten Ni-Oberfläche	4-4
4.1.2.1	Die Struktur der O-Adsorptionsschicht am (001)-Pol	4-4
4.1.2.2	Die O-Adsorption auf der gestuften Ni-Oberfläche	4-8
4.1.3	Die Bildung von NiO	4-12
4.2	Die Auger-Messungen	4-13
5	Diskussion	5-1
5.1	Die Struktur der O-Adsorptionsschicht	5-1
5.2	Das stufeninduzierte NiO-Wachstum	5-2
6	Zusammenfassung	6-1
7	Literaturverzeichnis	7-1

KURZDARSTELLUNG

Die Oxydation einer kugelförmigen Ni-Einkristalloberfläche ($R=61.5\text{mm}$) wird mit LEED und AES für Begasungen bis 20000L O untersucht. Die Oberflächenform gestattet Experimente an bis zu 7.5° gegen die Ni(001)-Ebene geneigten (001)-Vicinalen mit kontinuierlich variierender Stufendichte. Aus den LEED-Beobachtungen folgt eine Domänenstruktur für die $(2 \times 2)\text{-O}$ - und $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ\text{-O}$ -Struktur auf Ni(001) mit Domänen von ca. $15\text{\AA}$ bzw. $40\text{\AA}$ Durchmesser. Beide Adsorptionsstrukturen zeigen als Adsorptionsplatz für den O die "hollow site"-Position. Die kontinuierliche Stufenstruktur der reinen Kristalloberfläche erleidet in Gegenwart von O eine bei hohen Stufendichten beginnende und durch erhöhte Temperatur stark geförderte Facettierung in $\{01\bar{4}\}$ - und (001)-Facetten. Die 014-Stufen der $\{01\bar{4}\}$ -Facetten erweitern sich als besonders aktive Keimstellen für die initiale NiO-Bildung, weil sie wegen ihrer geometrischen Struktur die Anpassung der NiO-Gitterkonstanten $a_{0,\text{NiO}} = 4.19\text{\AA}$ an die des Ni-Gitters von $a_{0,\text{Ni}} = 3.52\text{\AA}$ begünstigen. Die NiO(001)-Ebene der epitaktisch auf der Ni-Oberfläche wachsenden und nach 600L O nach kurzzeitigem Erhitzen auf 600K ca. $20 \times 40\text{\AA}^2$ großen und 2-3 Atomlagen dicken NiO-Kristallite ist im gestuften Oberflächenbereich um ca. 2° gegen die Ni(001)-Ebene geneigt. Am (001)-Pol der Kristalloberfläche ist die NiO(001)-Ebene parallel zur Ni(001)-Ebene. Eine geschlossene, mehr als 3 Atomlagen dicke NiO-Schicht entsteht bei Begasungen von 20000L O bei 670K.

ABSTRACT

The oxidation of a spherically shaped single crystal surface ($R=61.5\text{mm}$) is investigated by LEED and AES using exposures up to 20000L O. Because of the shape of the surface experiments on (001)-vicinal planes with a continuously varying step density are possible which are inclined against the Ni(001)-plane up to angles of 7.5° . The LEED patterns reveal a domain structure of the $(2\times 2)\text{-O-}$ and $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})\text{R}45^\circ\text{-O-}$ structure on Ni(001) showing domain sizes of $15\text{\AA}$ and $40\text{\AA}$, respectively. In line with recent results, the hollow site position is found to be the appropriate adsorption site of the O-atoms for both structures. Whereas the step structure of the clean crystal surface is stable, the presence of O induces the faceting of the stepped surface into $\{014\}$ - and (001)-facets with the process starting at high step densities and being supported by elevated temperatures. The 014 -steps of the $\{014\}$ -facets are identified as being particularly efficient nucleation sites initiating the development of NiO, because their geometrical structure effectively facilitates the fitting of the NiO lattice constant $a_{\text{O,NiO}} = 4.19\text{\AA}$ to that of the Ni lattice, i.e. $a_{\text{O,Ni}} = 3.52\text{\AA}$. In the stepped surface region the (001)-plane of the NiO crystallites growing epitaxially on the Ni surface is tilted by about 2° with respect to the Ni(001)-plane. At the (001)-pole of the surface the NiO(001)- and the Ni(001)-plane are exactly parallel. After exposures of 600L O and having flashed the crystal to 600K the NiO crystallites have grown to a size of about $20\times 40\text{\AA}^2$ being 2-3 atomic layers thick. A complete film of NiO more than 3 atomic layers thick is attained after exposures of 20000L O at 670K.



1 EINLEITUNG

Mit dem rasanten Aufschwung der Oberflächenphysik im Laufe der 50iger Jahre (möglich geworden wegen der Entwicklung der Ultrahochvakuum-Technologie), begann auch bald das Studium des Einflusses von "Defekten" der idealen Einkristalloberfläche auf oberflächenspezifische Prozesse bzw. physikalische Größen wie z.B. LEED,^{1,2,3,4} Adsorption von Atomen und Molekülen,^{5,6,7,8,9,10,11} heterogene Katalyse,^{13,26,27,31,32,39} Diffusion von Atomen und Molekülen auf der Oberfläche,^{14,15,30} Austrittsarbeit,¹⁶ etc. Einen guten Überblick findet man in einem Artikel von G.E. Rhead.¹⁷

Die "Defekte" der Einkristalloberfläche erweisen sich auf submikroskopischer Ebene fast immer als atomare Stufen.^{1,2,6,23} "Defekte" in Form von Fehlstellen, die vor allem beim Beschuß der Kristalloberfläche mit Ionen entstehen, spielen keine bedeutende Rolle, da sie durch Erhitzen leicht ausheilbar sind.²⁴ Deshalb benutzt man Ionenbeschuß-Prozeduren auch zur in situ-Reinigung von Kristalloberflächen.²⁵

Eindeutige Stufenstrukturen lassen sich präparieren, wenn kubische Einkristalle unter einem Winkel zu den niederindizierten Ebenen $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{111\}$ durchgeschnitten werden. Weichen die erzeugten Ebenen nur wenig von den hochsymmetrischen niederindizierten Ebenen ab, so werden sie als Vicinalebenen bezeichnet. Die Eigenschaften solcher Stufenstrukturen waren und sind weiterhin Thema intensiver Forschung.^{11,12,18,19,20,21} Wichtig ist vor allem zu erwähnen, daß nicht jede atomar mögliche Terrassenweite der Stufenstrukturen stabil ist, sondern daß thermisch- und adsorbatinduzierte Rekonstruktionen der Kristalloberfläche ("Facettierung") stattfinden können.^{6,12,19,21} Adsorbatinduzierte Facettierungen führen dabei im allgemeinen zu Terrassenweiten der Stufenstrukturen, die mit einem ganzzahligen Vielfachen der Größe der Adsorbateinheitszellen koinzidieren.

Die geringe Koordinationszahl der Stufenatome sollte ihnen besondere Bedeutung zukommen lassen. Zu erwarten sind deutliche Unterschiede in der elektronischen Struktur von Stufenatomen in Form von "surface step states" im Vergleich zu den Atomen einer niederindizierten Ebene.^{22,28,34,35} So erhalten Desjonquères und Cyrot-Lackmann²² aus LDS-Rechnungen für die gestuften Platinoberflächen $\text{Pt(S)} [n(111) \times (001), (011)]$ ²⁹ bindende Oberflächenzustände in Form von Peaks in der LDS etwa 0.2Ry unterhalb der Fermieenergie, die an den Stufenatomen lokalisiert sind. Diese Zustände sollten bei der Adsorption bzw. bei katalytischen Prozessen eine entscheidende Rolle spielen, und zwar in Form von Resonanzeffekten mit den Orbitalen von adsorbierten Atomen. Damit scheint ein qualitatives Verständnis für die katalytische Wirkung von gestuften Pt-Oberflächen beim Aufbrechen von C-H- und C-C-Bindungen in auf diesen Oberflächen adsorbierten Kohlenwasserstoffen möglich,^{13,36} wenn auch viele Details noch im Unklaren bleiben. Von großer Bedeutung ist dabei auch die Geometrie des Adsorptionsplatzes (Koordinationszahl).⁷⁴ Stufen können aber auch die Wahrscheinlichkeit für eine chemische Reaktion an der Kristalloberfläche hemmen, wie z.B. bei der Oxydation von Kohlenmonoxid (CO) mit O

zu Kohlendioxid (CO_2) an gestuften Pt(111)-Oberflächen.³¹ Hopster et al. vermuten, daß der adsorbierte O an besonderen Stufenadsorptionsplätzen fester gebunden ist als auf Pt(111)-Ebenen und deshalb für die Oxydationsreaktion mit dem CO nicht mehr zur Verfügung steht. Solche ausgezeichneten Stufenadsorptionsplätze ("step sites") konnten vor einiger Zeit in einem Photoemissionsexperiment von Wandelt et al.¹¹ bei der Physisorption von Xenon (Xe) auf einer gestuften Ruthenium(0001)-Oberfläche (Ru) nachgewiesen werden. In jüngster Zeit berichten Daiser und Wandelt⁷⁷ von "step sites" für auf gestuften Pt(111)-Flächen adsorbierten O. Die Ergebnisse lassen für den an den "step sites" adsorbierten O einen wesentlich größeren Ladungstransfer vom Metall zum O vermuten als für den auf den "terrace sites" der Terrassen adsorbierten O. Neben der Veränderung der lokalen Größe der Austrittsarbeit kann auch eine starke Beeinflussung der chemischen Reaktivität des O's erwartet werden. Weiter sind in einem ELS-Experiment von Ibach et al.⁴⁰ wieder an gestuften Pt(111)-Oberflächen Oberflächenphononen nachgewiesen worden, die nur mit den besonderen Eigenschaften der Stufenatome interpretierbar sind.

Modellrechnungen für die Adsorption von CO auf ebenen und gestuften Ni-Oberflächen von Kobayashi et al.²⁸ ergeben eine zunehmende katalytische Dissoziationswirkung auf das adsorbierte CO-Molekül, je "gestufter" die Oberfläche ist. Analysiert wird dabei die Wechselwirkung der verschiedenen Ni- und CO-Orbitale miteinander unter Anwendung einer halbempirisch-quantenchemischen Methode. Das am "freiesten" stehende Ni-Atom, d.h. das mit der kleinsten Koordinationszahl, erweist sich als der aktivste Katalysator. Experimentelle Ergebnisse von Somorjai et al.³³ stimmen mit den Folgerungen dieser Analyse überein.

In dieser Arbeit wird die Rolle der Stufen auf gegen eine Ni(001)-Ebene bis zu 7.5° geneigten Vicinalebenen bei der Wechselwirkung mit O untersucht. Die kugelförmig präparierte Ni-Einkristalloberfläche erlaubt Experimente bei kontinuierlich variierender Stufendichte. Hauptpunkte der Diskussion sind die Struktur der O-Adsorptionsschicht und ihre Umwandlung bei der NiO-Bildung in Abhängigkeit von der Stufendichte. Die benutzten experimentellen Methoden, LEED und optische Simulation von LEED-Bildern, sowie AES, werden in Kapitel 2 beschrieben. Der experimentelle Aufbau wird in Kapitel 3 erklärt. Das Kapitel 4 stellt die gewonnenen Daten vor, die in Kapitel 5 diskutiert werden; dabei wird ein Modell für die NiO-Bildung entwickelt.

2 EXPERIMENTELLE METHODEN

2.1 LEED

Elektronen mit kinetischen Energien um 100eV zeigen im Gegensatz zu hochenergetischen Elektronen oder Röntgenstrahlen einen sehr großen Streuquerschnitt für die Wechselwirkung mit Materie. Der atomare Streuquerschnitt liegt dabei in der Größenordnung der von einem Atom bedeckten Fläche, so daß sich bereits eine Atomlage als sehr effektiver Streuer erweist. Die mathematische Theorie der Vielfachstreuung bei der Wechselwirkung langsamer Elektronen mit Festkörpern ("dynamical LEED theory") wird z.B. in einer Monographie von Pendry⁶¹ behandelt, die u.a. Hinweise auf die ursprünglichen Arbeiten von McRae, Beeby und Kambe enthält. Sie soll hier nicht entwickelt werden, da dynamische Effekte, d.h. der Verlauf der Intensität der LEED-Reflexe als Funktion der Energie, bei der Interpretation der hier durchgeführten Experimente unberücksichtigt bleiben.

Weil nun die niederenergetischen Elektronen auch eine mit der elastischen Vorwärtsstreuung vergleichbar starke inelastische Streuung erfahren,⁶¹ ergibt sich eine ausgezeichnete Oberflächensensitivität, die LEED zu einer der wichtigsten Methoden beim Studium der Eigenschaften der Festkörperoberfläche macht (Periodizität, Relaxation, Adsorption). Die mittlere freie Weglänge λ der LEED-Elektronen beträgt 5-10Å (entspricht 2-4 Atomlagen).⁶² Unabhängig von der Komplikation der dynamischen Theorie läßt sich wegen der Periodizität des Streupotentials der Oberfläche ($\vec{a}, \vec{b}$ seien primitive Oberflächenvektoren, l und m ganze Zahlen)

$$V(\vec{r} + l \cdot \vec{a} + m \cdot \vec{b}) = V(\vec{r})$$

die rückwärts getreute Elektronenwelle als Fourierreihe schreiben⁶¹

$$\psi_s(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} B_{\vec{G}} e^{i\vec{k}_{\vec{G}} \cdot \vec{r}}$$

mit $\vec{k}_{\vec{G}} = (k_{0x} + G_x, k_{0y} + G_y, (|\vec{k}_0|^2 - |\vec{k}_0|^2 + |\vec{G}|^2)^{1/2})$,

$|\vec{k}_0| = (2 E m_e / \hbar^2)^{1/2}$ dem Wellenzahlvektor der einfallenden Elektronen,

E der Energie der einfallenden Elektronen,

m_e der Elektronenmasse und

$\hbar$ der Planck'schen Konstanten/ 2π . Hier ist $\vec{k}_{0||}$ die zur Oberfläche parallele Komponente des Wellenzahlvektors $\vec{k}_0$, $\vec{G}$ ein reziproker Oberflächengittervektor mit $\vec{G} = h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^*$, wobei

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad (2.1)$$

die primitiven reziproken Vektoren sind. $\vec{c}$ bezeichnet einen Einheitsvektor senkrecht zur Oberfläche (Abb. 2.1).

Benutzt man einen kugelförmigen Leuchtschirm, um die Lage der durch $\vec{G}_{hk}$ indizierten

Elektronenstrahlen der gestreuten Wellenfunktion $\psi_s(\vec{r})$ sichtbar zu machen, erhält man sofort die zur streuenden Periodizität reziproke zweidimensionale Gitterebene $\{\vec{G}_{hk}\}$. Diese entsteht aus dem dreidimensionalen reziproken Gitter $\{\vec{G}_{hkt}\}$ des dreidimensionalen Kristallgitters dadurch, daß mit abnehmender Ausdehnung der beugenden Struktur in der z-Richtung die entsprechende Impulskomponente k_z unscharf wird und die ursprünglich scharfen reziproken Gitterpunkte $\vec{G}_{hkt}$ senkrecht zur Gitterebene $\{\vec{G}_{hk}\}$ zu Strichen verschmieren. Die Ewald-Kugelkonstruktion zeigt dann unmittelbar, daß der durch (hk) indizierte LEED-Reflex bei allen Energien eine von Null verschiedene Intensität haben kann (Abb. 2.2), sofern er überhaupt sichtbar ist (Winkel $\Theta < 90^\circ$). Die energieabhängige Intensitätsvariation wird von der dynamischen LEED-Theorie beschrieben. Immer dann, wenn die Ewald-Kugel einen ursprünglichen Gitterpunkt G_{hkt} durchschneidet, zeigt der LEED-Reflex (hk) besonders hohe Intensität, weil dann sogar die dreidimensionale Bragg-Bedingung der Beugung erfüllt ist.

Aufgrund der Beziehung (2.1) kann aus dem LEED-Bild sehr einfach die Form der primitiven Einheitszelle a,b und ihre Größe (Betrag von a,b) bestimmt werden. Ebenso ist möglich für die Einheitszelle von Adsorptionsstrukturen, die sich durch nichtganzzahlige ("fractional order") Reflexe zu erkennen geben, wenn ihre Einheitszelle größer ist als diejenige des Substrates. Diese Kinematik erlaubt aber natürlich nicht die Festlegung der relativen Lage von Substrat- zu Adsorbateinheitszelle, d.h. die Bestimmung des Adsorptionsplatzes eines Adsorbatatoms. Ebenso wenig sind mit der kinematischen Auswertung Relaxationen der obersten Atomebenen senkrecht zur Oberfläche zu messen. Solche Informationen können nur aus der Intensitätsvariation der LEED-Reflexe mit der Primärenergie gewonnen werden, d.h. man muß dynamisch berechnete $J(E)$ -Kurven eines Reflexes (hk) als Funktion des Adsorbatplatzes oder des Relaxationsparameters etc. mit der experimentellen Kurve vergleichen und den Grad der Übereinstimmung prüfen. Da die Machbarkeit der dynamischen Rechnungen gewisse Näherungen erfordert und Annah-

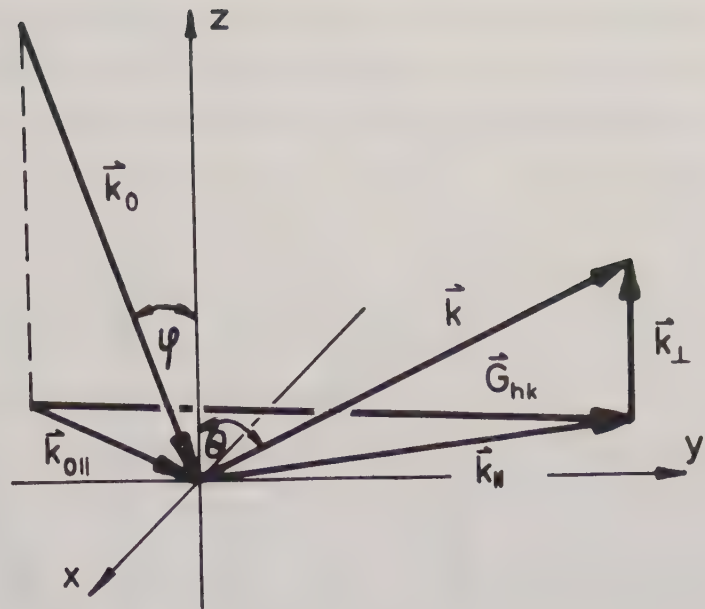


Abb. 2.1 Das unter dem Winkel φ einfallende Elektron mit dem Wellenzahlvektor $\vec{k}_0$ wird unter Beteiligung eines reziproken Oberflächengittervektors $\vec{G}_{hk}$ unter dem Winkel Θ gestreut.

men über das Streupotential gemacht werden müssen,⁶¹ ist dies kein sonderlich empfindliches Verfahren. Bei der Ermittlung von Adsorptionsplätzen mit Hilfe solcher dynamischer LEED-Rechnungen sollten daher die inhärenten Unsicherheiten der Methode bei der Bewertung der Ergebnisse nicht unterschätzt werden.

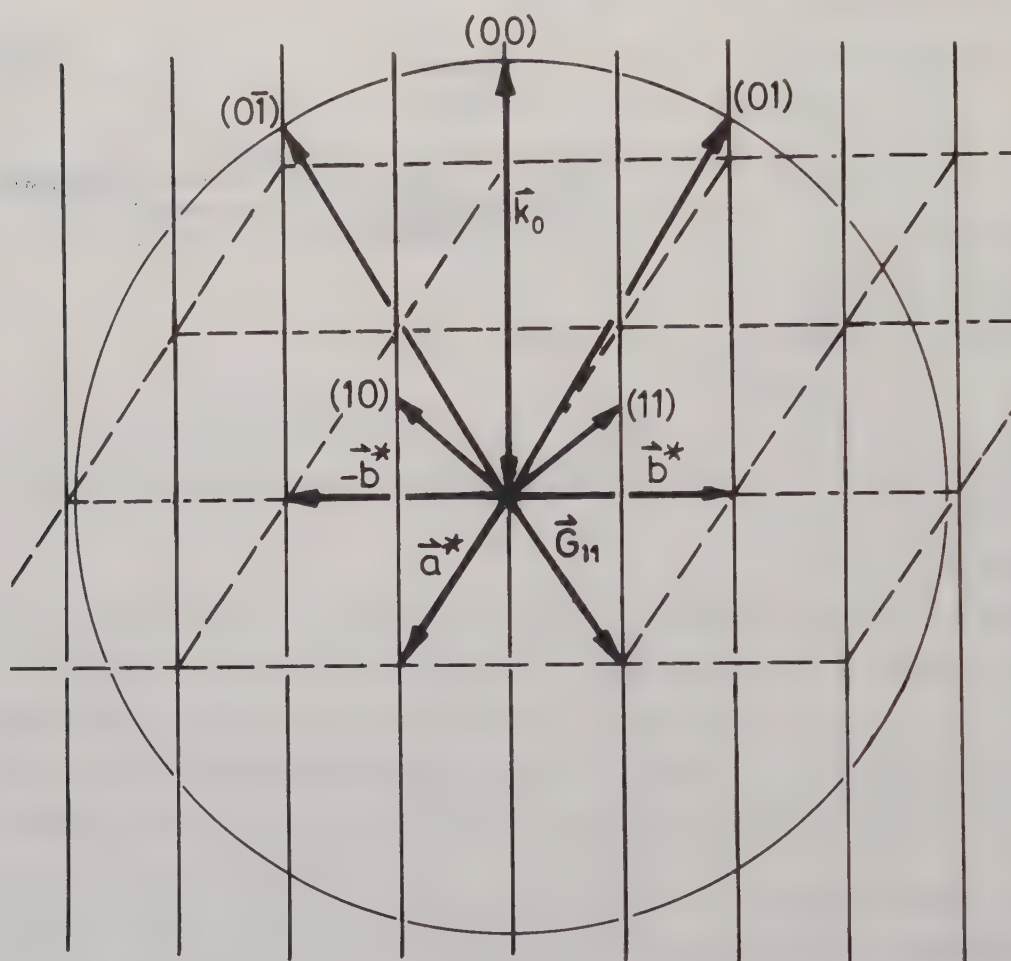


Abb. 2.2 Reziproke LEED-Gitterebene $\{\vec{G}_{hk}\}$ (gestrichelt) mit senkrecht dazu zu Strichen entarteten Gitterpunkten $\vec{G}_{hkt}$ sowie der Schnittkreis der Ewald-Kugel mit der auf $\vec{a}^*$ senkrechten Ebene für den senkrecht einfallenden Primärstrahl $\vec{k}_0$. Einige Reflexe (hk) mit ihren reziproken Oberflächengittervektoren sind eingezeichnet.

Die bisherige Darstellung der LEED-Prinzipien geht von einer idealen zweidimensionalen Oberfläche aus. Die wirkliche Kristalloberfläche kann von diesem Ideal aber beträchtlich abweichen; denn schon geringe Mißorientierungen bei der Präparation der Kristalloberfläche führen auf atomarer Ebene immer zu Unregelmäßigkeiten in Form von Stufen. Ob sich diese Störungen der idealen Oberfläche im LEED-Bild bemerkbar machen, hängt davon ab, wie groß die Terrassenweiten w der Stufenstrukturen sind. Denn jedes real arbeitende LEED-System besitzt eine Gren-

ze für die maximale Größe detektierbarer periodischer Strukturen der untersuchten Oberfläche. Das reale Peakprofil $J(\vec{k}_{||})$ eines Reflexes entsteht aus dem idealen Profil $I(\vec{k}_{||})$ wegen der Nichtidealität des LEED-Instrumentes in Form von Energiedispersion des Primärstrahles und endlicher Größe der Elektronenemissionsquelle, beschrieben durch seine "instrumental response function" $T(\vec{k}_{||})$ als Faltung $J(\vec{k}_{||}) = I(\vec{k}_{||}) * T(\vec{k}_{||})$. Die Halbwertsbreite der "transfer function" $t(\vec{r}_{||})$, der Fourier-Transformierten von $T(\vec{k}_{||})$, wird als Maß für die Kohärenzlänge der Primärelektronen in der Oberfläche angesehen und ergibt damit die maximale Größe noch zu detektierender Strukturen.^{43,61} In den zitierten Arbeiten werden Kohärenzlängen der Größenordnung 200 Å angegeben.

Liegen nun mehrere kleine Terrassen einer Stufenstruktur innerhalb der Kohärenzlänge, kann nach Henzler⁶³ die Phasenbeziehung der von benachbarten Terrassen gestreuten Elektronenwellen energieabhängig zu konstruktiver oder destruktiver kohärenter Überlagerung in Richtung eines LEED-Reflexes führen. Im Falle destruktiver Überlagerung der Elektronenwellen entsteht aus dem LEED-Reflex (hk) ein Reflex-Dublett, zentriert um den ehemaligen Reflex (hk) mit einem Abstand der beiden Dublett-Reflexe von $2\pi/w$. Die periodische Stufenstruktur der Terrassenweite w erzeugt nämlich im $\vec{k}$ -Raum Impulsüberträge $2\pi/w$, die aus der breiten Intensitätsverteilung des Reflexes (hk) von einer Terrasse deltaförmige Intensitätsverteilungen mit dem Abstand $2\pi/w$ herausschneiden. Im Falle von konstruktiver Überlagerung der Elektronenwellen fällt ein Impulsübertrag $n \cdot 2\pi/w$ mit dem Zentrum des Reflexes (hk) zusammen (Singlett). Somit läßt sich aus der Größe der Dublettaufspaltung eines LEED-Reflexes bequem die Terrassenweite w von Stufenstrukturen bestimmen. Sind die Terrassenweiten w statistisch verteilt, verschmiert das Dublett zu einem Strich. Die Richtung der Dublettaufspaltung verläuft senkrecht zur Richtung der Stufenkante.⁶³

Dieses Konzept des "antiphase scattering" erweist sich auch als sehr wertvoll bei der Aufklärung der Struktur von Adsorptionsschichten. Wegen der zufälligen Adsorption von Atomen auf der Oberfläche sollte man eine aus Domänen von adsorbierten Atomen bestehende Adsorptionsstruktur erwarten. Die Phasenbeziehung von von verschiedenen Domänen gestreuten Elektronenwellen kann nun für einen Reflex (hk) konstruktiv oder destruktiv sein. Beschreibt ein Vektor $\vec{l}$ die relative Lage von Adsorbatatomen in den verschiedenen Domänen, dann gibt die Phase $\varphi = \vec{G}_{hk} \cdot \vec{l}$ an, ob destruktive ($\varphi = \pi, 3\pi, \dots$) oder konstruktive ($\varphi = 0, 2\pi, \dots$) Überlagerung der gestreuten Elektronenwellen für den Reflex (hk) stattfindet. Die Domänengröße d bestimmt dann im Falle des "antiphase scattering" die Dublettaufspaltung bzw. bei statistisch verteilter Domänengröße die längliche Verschmierung des Reflexes (hk) senkrecht zur Grenze zwischen den Domänen^{64,65} (Abb. 2.3). Liegen keine ausgezeichneten Richtungen für die Domänengrenzen vor, wird sich eine Verbreiterung des Reflexes (hk) ergeben. Da der Vektor $\vec{l}$ vom Ad-

sorptionsplatz abhängen kann, läßt sich in solchen Fällen aus der Aufspaltung oder Verbreiterung bestimmter Reflexe (hk) sehr einfach der Adsorptionsplatz bestimmen.^{48,50,64} Dieses kinematische Verfahren ist gegenüber dynamischen LEED-Rechnungen einfach und exakt. Es sind keine Annahmen über Streupotentiale notwendig, da die dynamischen Effekte nur die Intensität als Funktion der Energie, nicht aber die Schärfe des Reflexes (hk) bestimmen.⁶⁶

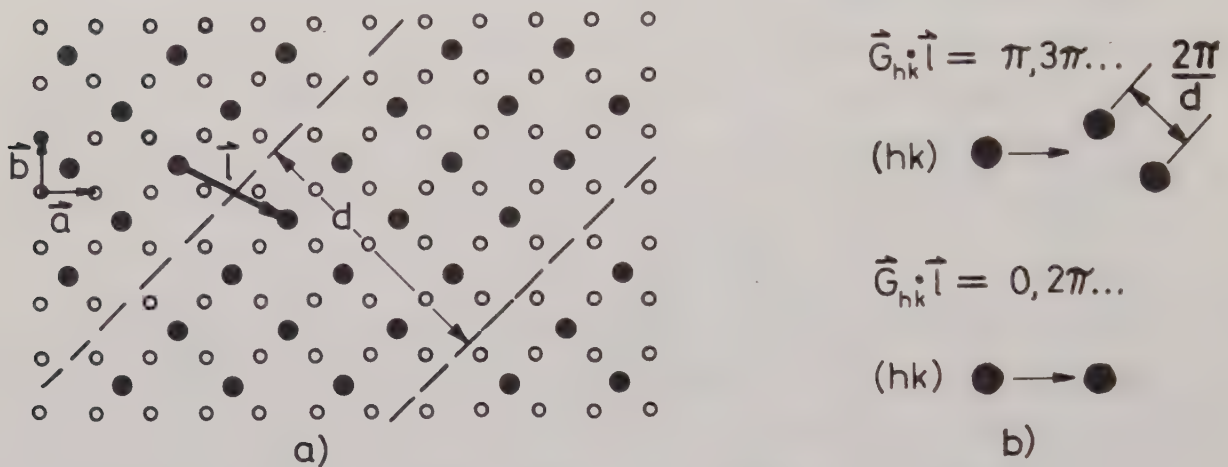


Abb. 2.3 a) Ausschnitt einer Antiphasen-Domänenadsorptionsschicht mit der Periodizität d ($\circ$ Substrat-, $\bullet$ Adsorbatatome). Adsorbatatome benachbarter Antiphasen-Domänen der Ausdehnung d sind durch den Vektor $\vec{l}$ verknüpft. b) Je nachdem, ob die Phase $\vec{G}_{hk} \cdot \vec{l}$ für den Reflex (hk) gerad- oder ungeradzahliges Vielfaches von π ergibt, erscheint der Reflex (hk) als Dublett mit einer Aufspaltung $2\pi/d$ senkrecht zur Domänengrenze oder als Singlett.

Die eben erläuterten kinematischen Effekte bei LEED lassen sich mit Hilfe der optischen Beugung simulieren.⁶⁷ Die Atome einer zu testenden Adsorptionsstruktur werden z.B. als kleine Löcher mit einer feinen Nadel in Millimeterpapier markiert.⁶⁸ Die Substratreflexe können der Einfachheit halber weggelassen werden, da ja nur die durch das Adsorbat verursachte Verteilung der gestreuten Intensität interessiert. In der optischen Simulation fehlen darum die Substratreflexe. Jedoch wird die vom Adsorbat in die Richtung der Substratreflexe gestreute Intensität abgebildet, so daß auch die Wirkung (Verbreiterung, Aufspaltung) des Adsorbates auf die Substratreflexe modelliert werden kann. Zur Durchführung der Beugung benutzt man den aufgeweiteten Strahl z.B. eines He-Ne-Lasers, mit dem das Beugungsmuster (Durchmesser ca. 5cm) ausgeleuchtet wird. Damit bei diesen Bedingungen das optische Beugungsbild eine vernünftige, gut zu photographierende Größe aufweist, muß der Abstand zur abbildenden Linse (ca. 2m Brennweite) mindestens 15m betragen.⁵⁰

2.2 AES

Der nach seinem Entdecker benannte Auger-Prozeß beschreibt den strahlungslosen Zerfall eines angeregten Zustandes eines Vielteilchensystems, z.B. eines Atoms. Im Einteilchenbild kann der Prozeß in drei Schritte zerlegt werden⁶⁹ (Abb. 2.4). Aus dem Grundzustand $E(M)$ wird das System M durch Ionisation (z.B. durch Beschuß mit hochenergetischen Elektronen) in den angeregten Zustand $E(M_x^+)$ mit einem Loch in einem Rumpforbital x gebracht. Im zweiten Schritt füllt ein Außenschalenelektron y das Loch im Rumpforbital unter Relaxation des Systems in den Zustand $E(M_y^+)$. Die freiwerdende Energie stößt schließlich ein z -Orbitalelektron ins Kontinuum. Zurück bleibt ein angeregtes System im Zustand $E(M_{yz}^{++}, X)$ mit zwei Löchern in den Orbitalen y, z und einer spektroskopischen Konfiguration X , die von der Art der Kopplung der Bahndrehimpulse und Spins abhängt. Die kinetische Energie des Auger-Elektrons ergibt sich damit zu

$$E_{xyz} = E(M_x^+) - E(M_{yz}^{++}, X) \quad (2.2)$$

Bezeichnet E_x die Bindungsenergie eines Elektrons im Orbital x eines Atoms im Festkörper bezüglich der Fermie-Energie, dann kann (2.2) geschrieben werden als

$$E_{xyz} = E_x - E_y - E_z - \Delta(y, z; X) + R_A + R_S \quad (2.3)$$

Dabei bedeutet $\Delta(y, z; X)$ die nicht abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung der beiden Löcher y, z ; R_A und R_S beschreiben Relaxationsenergien der Atomhülle bzw. der Leitungsbandelektronen des Festkörpers. Die Summe der letzten drei Terme wird als effektive Wechselwirkungsenergie U_{eff} bezeichnet.

Sind am Auger-Prozeß Valenzbandzustände v beteiligt, wird U_{eff} für leichtere Elemente ($Z < 30$) klein gegen E_{xvv} , weil durch die Delokalisation der Löcher im Valenzband $\Delta(y, z; X)$ klein und durch R_A und R_S etwa kompensiert wird. Erst mit der stärkeren Lokalisierung der d -Bänder ab etwa $Z = 30$ nimmt U_{eff} für xvv -Prozesse nicht mehr zu vernachlässigende Werte an. Die Methoden zur Berechnung der

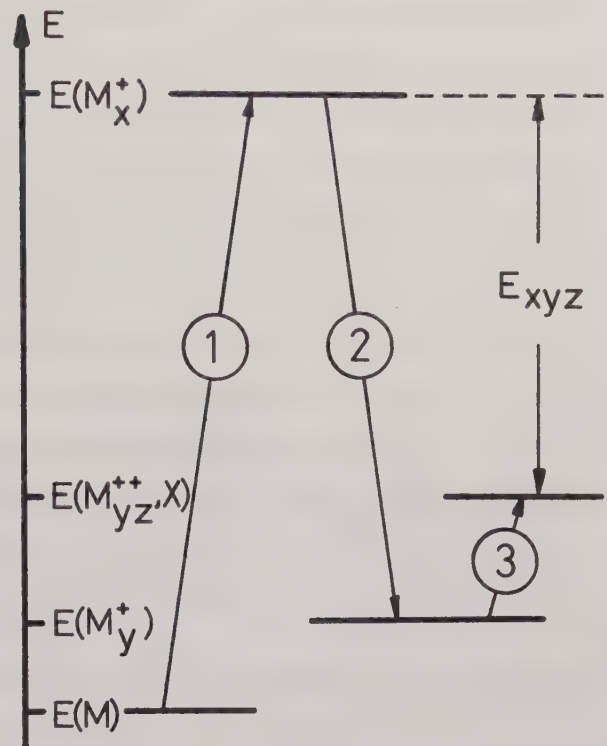


Abb. 2.4 Dreistufenmodell des Auger-Prozesses nach Ref. 69b (Erläuterung siehe Text).

effektiven Wechselwirkung U_{eff} ⁶⁹ sollen hier nicht beschrieben werden. Da die Auger-Energien E_{xyz} im wesentlichen durch die elementspezifischen atomaren Elektronenbindungsenergien E_x , E_y und E_z bestimmt werden, eignet sich AES sehr gut, um die chemische Zusammensetzung von Kristalloberflächen zu analysieren. Die Oberflächensensitivität ergibt sich wegen der kleinen mittleren freien Weglänge der niederenergetischen Auger-Elektronen (bis etwa 1000eV).⁶² Die Intensität des Auger-Signals ist ein Maß für die auf der Kristalloberfläche vorhandene Menge eines Elementes. Diese Auger-Intensitäten sind jedoch sehr klein gegen den Sekundärelektronenhintergrund; daraus ergeben sich manche experimentellen Probleme.

In der vorliegenden Arbeit werden die Auger-Prozesse von O, $\text{KL}_{1,2}\text{L}_{1,2}$, und Ni, $\text{M}_{2,3}\text{VV}$, ausgewertet. Die Symbole K,L,... bedeuten die Hauptquantenzahl und die Zahlenindizes die Neben- oder Bahndrehimpulsquantenzahl der Elektronenschale eines Atoms. Das O-KLL-Auger-Signal besteht aus mehreren Übergängen:

$$\text{KL}_1\text{L}_1 (^1\text{S}), \text{KL}_1\text{L}_2 \begin{pmatrix} 2\text{P} \\ 3\text{P} \end{pmatrix}, \text{KL}_2\text{L}_2 (^1\text{D}), \quad ^{55}$$

während das Ni-MVV-Auger-Signal nur aus einem Übergang besteht:

$$\text{M}_{2,3}\text{VV}. \quad ^{56}$$

Beim Ni entsprechen die mit V symbolisierten Elektronen den 3d-Elektronen des Valenzbandes.

3 EXPERIMENTELLER AUFBAU

3.1 DAS APPARATIVE SYSTEM

An der Edelstahlkammer des Vakuumsystems sind verschiedene Meßsysteme angebracht. Die Hauptkomponenten sind ein 3-Gitter LEED System und die selbst konstruierte EM-Einheit, bestehend aus dem Elektronenumlenkspiegel und dem dispersiv arbeitenden EM zur Messung der kinetischen Energie der Sekundärelektronen. Die an der Kristalloberfläche gestreuten Elektronen werden über den Ulenkspiegel in den EM eingefädelt. Die EM-Einheit wird in Abschnitt 3.3 detailliert beschrieben. Die Abb. 3.1 zeigt die auf einer Schiebedurchführung montierte EM-Einheit in Meßposition. Ein Bayart-Alpert-Ionisationsvakuummeter und ein Quadrupolmassenspektrometer dienen zur Druckmessung bzw. zur Restgasanalyse. Eine Argon-Ionenkanone zur in situ-Reinigung der Kristalloberfläche durch Ar-Ionenbeschuß ist ebenfalls Teil des Vakuumsystems.

Mit einem HPT kann der darauf montierte Kristall in die gewünschte Meßposition gebracht oder für die Reinigungsprozedur positioniert werden. An den HPT angebaut ist eine Widerstandsheizung, mit der der Kristall auf helle Rotglut erhitzt werden kann (max. ca. 1100K). Die Temperatur wird mit einem Ni-CrNi-Thermoelement am Rande des Kristalls gemessen.

Die LEED-Bilder können durch ein Sichtfenster auf einem in das LEED-System integrierten Fluoreszenzschirm betrachtet und mit einer Polaroidkamera photographiert werden.

Die gesamte Vakuumkammer ist schließlich mit zwei Helmholtz-Spulenpaaren umgeben, um das die Elektronenbahnen beim LEED- und AES-Betrieb störende Erdmagnetfeld abzuschirmen. Das Restmagnetfeld beträgt ca. 50mGauß. Ein solches Magnetfeld zwingt ein Elektron der kinetischen Energie 60eV auf eine Kreisbahn mit dem Radius $r = 5.2m$; das bedeutet bei z.B. 0.2m Flugbahn eines Elektrons eine Abweichung von ca. 4mm von der Geraden.

Der Basisdruck in der Vakuumkammer wird nach 24-stündigem Ausheizen bei ca. 463K mit $4 \cdot 10^{-8} Pa$ gemessen.

3.2 DAS DATENERFASSUNGSSYSTEM FÜR AES

Das Aufnehmen der Auger-Spektren geschieht computergesteuert. Das Datenerfassungssystem dafür besteht aus drei Untereinheiten (Abb. 3.2):

- a) dem Computer (mit Diskettenlaufwerken) und dem DAC,
- b) der Spannungsversorgung für den Ulenkspiegel und den EM,
- c) dem Verstärker für die elektronenausgelösten Channeltronsignale und dem Digitalzähler.

An Ulenkspiegel und EM wird computergesteuert eine Spannungstreppe erzeugt, die sich

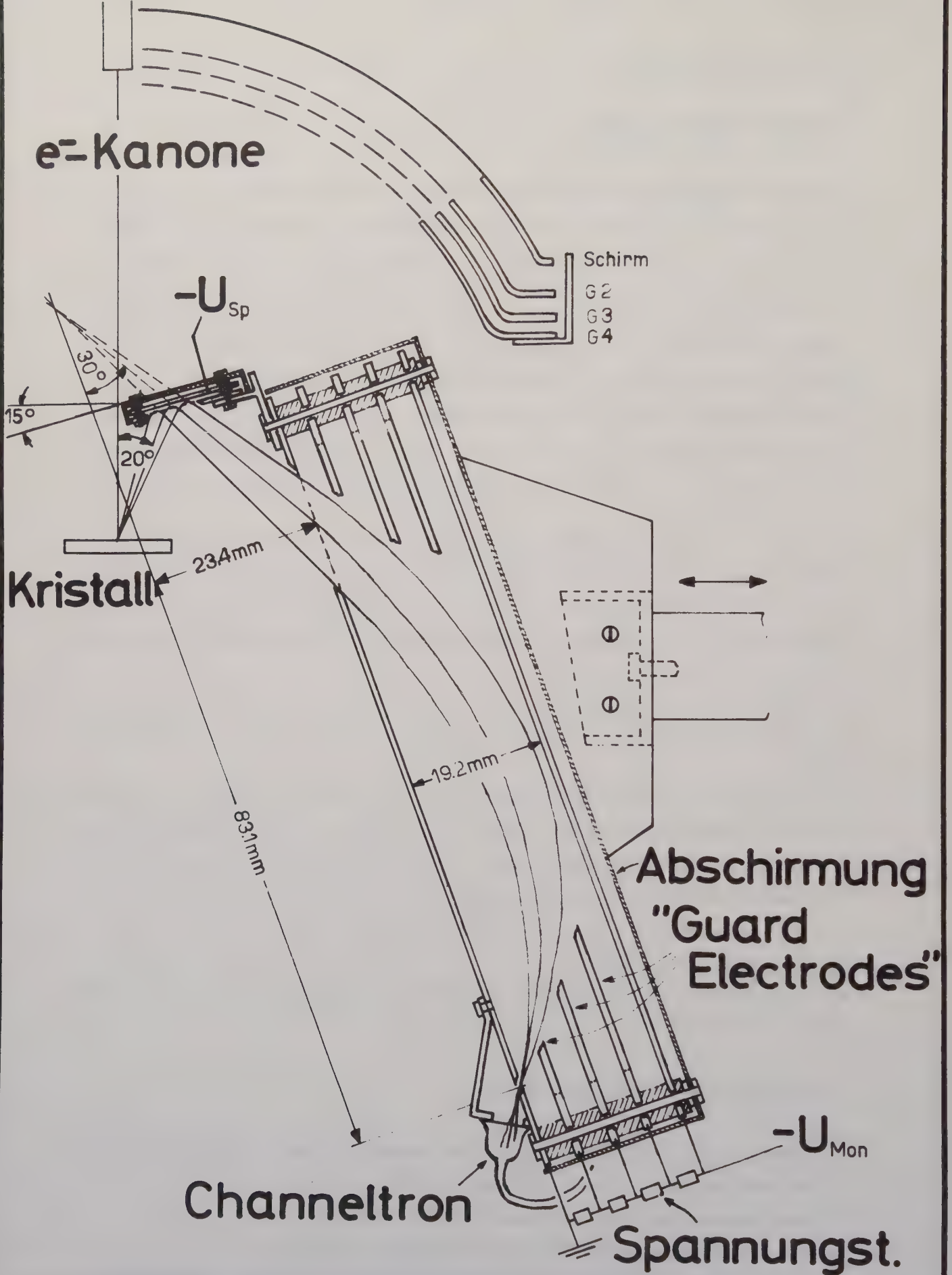


Abb. 3.1 Schema des LEED-EM-Systems im Maßstab 2:1 mit der EM-Einheit in Meßposition. Die vom Kristall reflektierten Elektronen werden über einen Umlenkspiegel in den EM eingefädelt. Das Channeltron dient zum Nachweis der energiediskriminierten Elektronen.

über den Elektronenenergiebereich erstreckt, in dem das Auger-Signal bestimmt werden soll. Eine vom Computer ausgegebene Bitkombination wird im DAC in eine Spannung von 0-10V umgewandelt und steuert den Operationsverstärker. Dieser versorgt einen Spannungsteiler aus hochpräzisen Widerständen, von dem die negative Spannung für den Umlenkspiegel U_{Sp} und die negative EM-Spannung U_{Mon} abgenommen werden. Das Verhältnis dieser Spannung U_{Sp}/U_{Mon} beträgt bei optimalem Funktionieren der EM-Einheit 2.64.

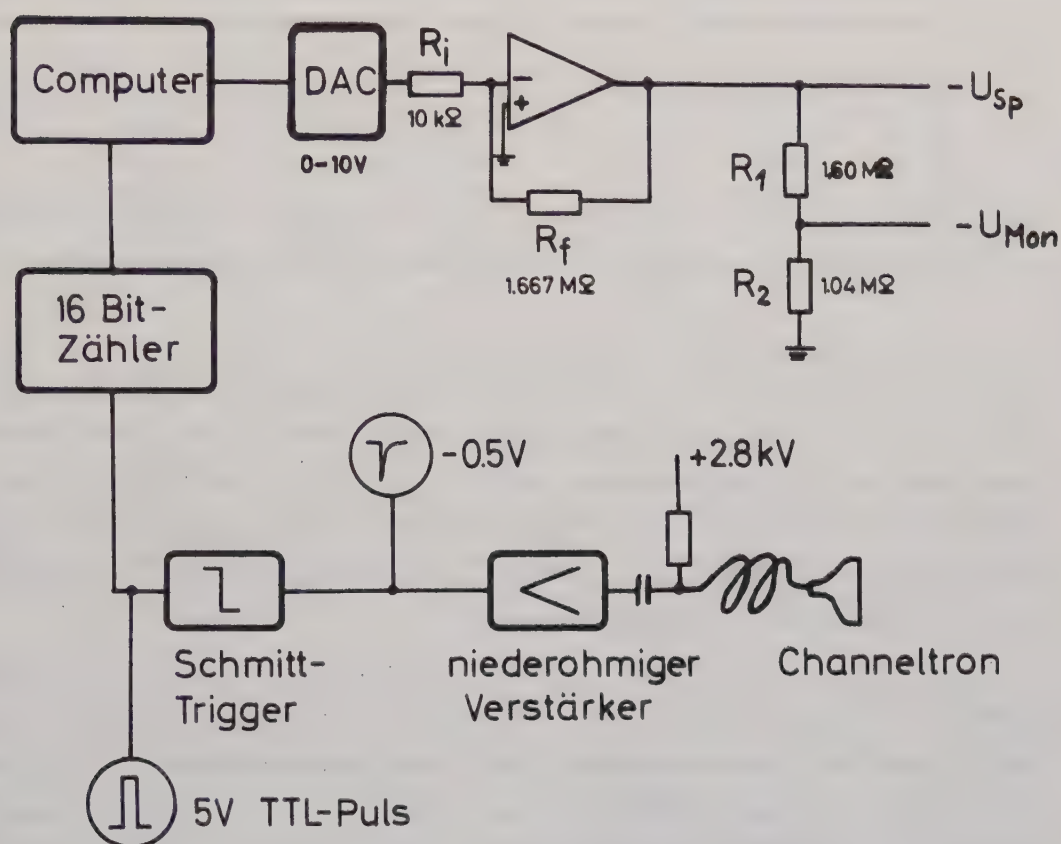


Abb. 3.2 Schema des Datenerfassungssystems für die Aufnahme der Auger-Spektren.

Nach Abschnitt 3.3.1 folgt aus den Eigenschaften des EM's, daß U_{Mon} kleiner sein muß als die Spannung U , die der kinetischen Energie $E = eU$ der zu detektierenden Elektronen entspricht. Experimentell ergibt sich eine geringe Abhängigkeit des Verhältnisses $\eta/2 = U/U_{Mon}$ von U (Tab. 3.1), die im wesentlichen durch das Restmagnetfeld hervorgerufen wird. Aufgrund des Funktionsprinzips des EM's bedeutet nämlich ein größer werdendes η wegen eines damit verknüpften kleineren Ablenkkfeldes ein tieferes Eindringen der Elektronen in den EM, so daß ihr Aus-

trittspunkt hinter dem Austrittsspalt des EM's liegen würde. Die Verschiebung des Austrittspunktes aufgrund der Differenz $\Delta\eta = \eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{th}}$ mit $\eta_{\text{th}} = 5$ (Absch.3.3.2) ergibt sich nach Gl.3.1 in Absch.3.3.1 zu $\Delta x = \eta d \cdot \sin(2^\circ)$ was mit den Werten η_{exp} von Tab. 3.1 für Elektronen der Energie 60eV ein $\Delta x \approx 4\text{mm}$ und für 600eV ein $\Delta x \approx 2\text{mm}$ ergibt, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der entgegengesetzt wirkenden Verschiebung des Elektronenbündels durch das Restmagnetfeld, wenn die Flugbahn der Elektronen vom Kristall bis zum Channeltron von $\approx 0.19\text{m}$ zugrunde gelegt wird.

Tab. 3.1 Verhältnis η_{exp} der Elektronenenergie U in (V) zur EM-Spannung U_{Mon} in (V) für verschiedene U.

U in (V)	U_{Mon} in (V)	$\eta_{\text{exp}}/2 = U/U_{\text{Mon}}$
59.7	22.8	2.618
490.9	191.9	2.558
880.0	344.0	2.558
1550.0	601.4	2.556

Um Temperatureffekte von den Spannungsteilerwiderständen oder vom Operationsverstärker auf U_{Sp} und U_{Mon} auszuschließen, wird vor Beginn einer neuen Messung eine mindestens 30-minütige Aufwärmzeit eingehalten. Die mit der oben beschriebenen Schaltung erreichbare minimale Stufenhöhe der Spannungstreppe beträgt wegen der Auflösung von 2.4mV des DAC's 394 mV. Die Genauigkeit des DAC's wird mit $\pm 1/2$ LSB angegeben; dies entspricht 197mV.

Die im EM energieselektierten Elektronen lösen in dem mit +2.8kV betriebenen Channeltron⁸² durch Elektronenvervielfachung nanosekundenlange Pulse aus. Die Zählfrequenz der Channeltrons darf 30kHz nicht übersteigen, weil sonst eine Überhitzung desselben auftritt, die zur Zerstörung führt. In einem niederohmigen Transistorverstärker (Verstärkungsfaktor ca. 100) werden die Channeltronsignale auf ca. 0.5V verstärkt und triggern dann ein Logikgatter, das 1µs-lange TTL-Pulse erzeugt. Die TTL-Pulse werden in einem 16-bit Binärzähler während der Meßzeit pro Spannungsstufe registriert und anschließend im Computer gespeichert. Die addierten Zählraten vieler Durchläufe der Spannungstreppe werden am Ende der Messung mit allen nötigen Angaben auf der Diskette gespeichert und stehen dann für die spätere Auswertung zur Verfügung. Vor Beginn jeder Messung müssen die Meßzeit pro Spannungsstufe, die Höhe der Spannungsstufe und die Anzahl der Durchläufe der Spannungstreppe in den Computer eingegeben werden. Wegen Einschwingeffekten im Channeltron bei plötzlicher Belastung mit Zählraten >500Hz, muß vor dem Start eines neuen Durchlaufs bei angelegter Startspannung eine Wartezeit von mindestens 30s eingehalten werden.

3.3 DIE EM-EINHEIT

3.3.1 DIE ABBILDUNGSEIGENSCHAFTEN DES EM'S

Im EM wird die Ablenkung der Elektronen im konstanten $\vec{E}$ -Feld eines Plattenkondensators zur Energieanalyse der Elektronen ausgenutzt.³⁷ In einer Ebene $F(Q)$ mit dem Abstand a_0 von der unteren Kondensatorplatte liegt die punktförmige, elektronen-emittierende Quelle Q . Die mit der Energie $E = eU$ emittierten Elektronen treten unter dem Winkel Θ relativ zur unteren Kondensatorplatte durch den Eintrittsspalt ES in das Feld $E = U_{\text{Mon}}/d$ des Kondensators ein (Abb. 3.3). Die Projektion ihrer Flugbahn bis zum Austrittsspalt AS auf die Ebene $F(Q)$ ergibt sich zu

$$x(\Theta, \eta) = a \cdot \cot(\Theta) + \eta \cdot d \cdot \sin(2\Theta) \quad (3.1)$$

mit $\eta = 2 U/U_{\text{Mon}}$ und $x_0 = \eta \cdot d \cdot \sin(2\Theta_0)$. Weiter gilt für die Eindringtiefe s der Elektronen in das Feld des Plattenkondensators

$$s = 0.5 \cdot \eta \cdot d \cdot \sin^2(\Theta)$$

woraus für ein Elektronenbündel mit $\Delta\Theta = \pm 5^\circ$ folgt: $\eta < 6.1$, weil $s < d$ bleiben muß.

Der Plattenkondensator-EM erfüllt die Bedingung für die Fokussierung 2. Ordnung, denn es kann erreicht werden, daß

$$\frac{\partial x}{\partial \Theta} = -a \cdot \sin^{-2} \Theta + 2 \cdot \eta \cdot d \cdot \cos(2\Theta) = 0$$

$$\frac{\partial^2 x}{\partial \Theta^2} = 2 \cdot a \cdot \cos \Theta \cdot \sin^{-3} \Theta - 4 \cdot \eta \cdot d \cdot \sin(2\Theta) = 0$$

wenn $\Theta = \Theta_0 = 30^\circ$ und $k = \eta \cdot d/a_0 = 4$. Die 3. Ableitung von $x(\Theta, \eta)$ berechnet sich zu $\frac{\partial^3 x}{\partial \Theta^3} \big|_{\Theta_0, k} = -112a_0$. Wegen des negativen Vorzeichens für die 3. Ableitung erreicht das einfallende Elektronenbündel $\pm \Delta\Theta$ seinen geringsten Durchmesser nicht nach

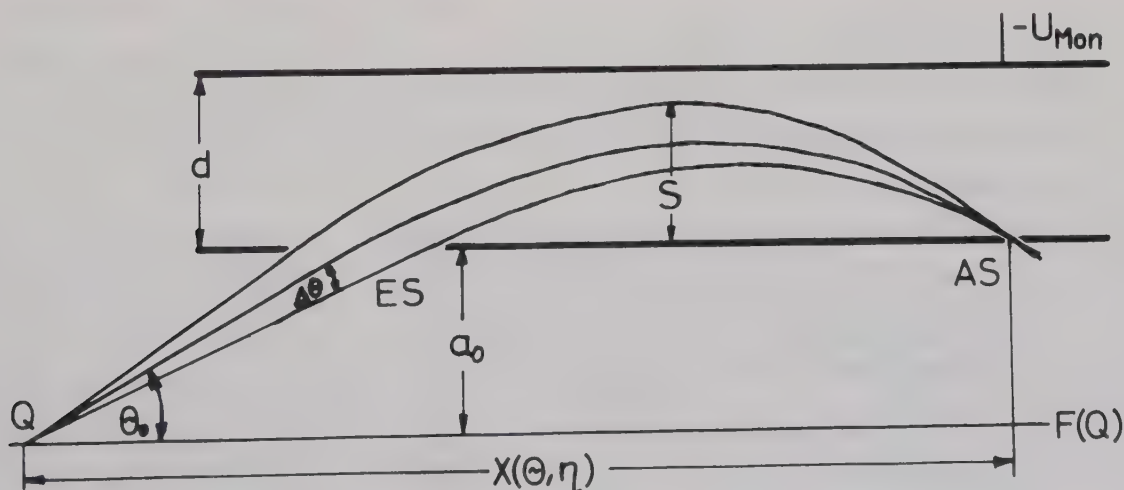


Abb. 3.3 Schematische Darstellung des Strahlunganges im als EM benutzten Plattenkondensator. Die punktförmige Elektronenquelle Q wird auf den Austrittsspalt AS abgebildet.

$x(\theta_0, k)$ am Austrittsspalt, sondern kurz davor.³⁸ Um den minimalen Bündeldurchmesser $\Delta x_{\min}$ in den Austrittsspalt zu verschieben, muß deshalb $a < a_0 = \eta d/4$ werden (Abb. 3.4). Das optimale $a = q \cdot a_0$ mit $q < 1$ wird numerisch so bestimmt, daß für vorgegebenes $\Delta\theta, \eta$ und a_0

$$\Delta x = x(\theta_0 - \Delta\theta, \eta) - x(\theta_0 + \Delta\theta, \eta)$$

minimal wird. Setzt man für den Austrittsspalt $\Delta s = \Delta x_{\min}$, dann bestimmt sich die minimale Energieunschärfe des EM's zu

$$R = \frac{2\Delta x}{D} = \frac{2\Delta s}{x(\theta_0)} \quad (3.2)$$

mit $D = U \frac{\partial x(\theta, \eta)}{\partial U} \Big|_{\theta_0} = x(\theta_0)$, der Energiedispersion des EM's.³⁷

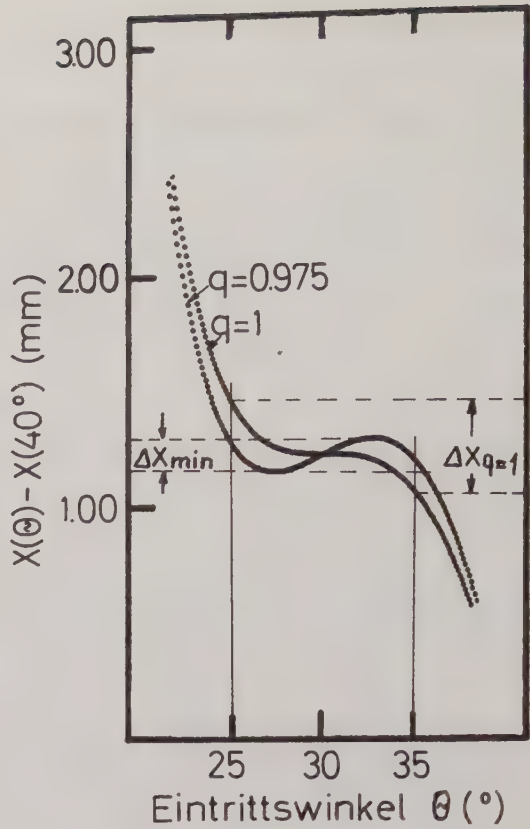


Abb. 3.4 Der Durchmesser Δx des Elektronenbündels mit $\Delta\theta = \pm 5^\circ$ am Austrittsspalt des EM's wird bestimmt durch den Wert des Parameters q (Erläuterung siehe Text).

3.3.2 DIE KONSTRUKTIONSDATEN DER EM-EINHEIT

Die konkreten Werte für a_0, η und $\Delta\theta$ müssen so gewählt werden, daß die Größe des EM's einen optimalen Kompromiß zwischen den Raumverhältnissen in der Experimentierkammer und den Störungen des ablenkenden $\vec{E}$ -Feldes durch die EM-Ränder darstellt. Eine beiden Forderungen gerecht werdende Größe des EM's ergibt sich mit $a_0 = 24.00\text{mm}, \eta = 5.0, \Delta\theta = \pm 5^\circ$ zu:

- Abstand der Spaltmitten . . . $x_0 = 83.14\text{mm}$
- Höhe des Plattenkondensators $d = 19.20\text{mm}$
- Bündelparameter $q = 0.975$
- senkrechter Abstand der Quelle Q von der unteren Kondensatorplatte $a = 23.40\text{mm}$
- Eintrittsspalt $\Delta ES = 16.76\text{mm}$
- Austrittsspalt $\Delta S = 0.15\text{mm}$
- Energieunschärfe (theor.) . . $R_{th} = 0.24\%$

Bei einer Breite des EM's von 32mm sollten im Bereich der Elektronenflugbahn keine merklichen Feldstörungen durch Randeffekte mehr auftreten. Die Homogenität

des $\vec{E}$ -Feldes wird durch drei "Guard-Elektroden" zwischen den beiden Kondensatorplatten verbessert. Die Kondensatorplatten und "Guard-Elektroden" sind aus 1mm dickem Kupferblech gefertigt. Der Eintrittsspalt (Breite 4mm) ist innen mit einem Kupfernetz mit 43 Drähten/cm abgedeckt. Die Elektroden werden durch Abstandsstücke aus Macor-Keramik in der richtigen Lage gehalten und gegeneinander isoliert (Abb. 3.1). Das Channeltron wird mit einem kästchenförmigen Halter aus Kupfer schräg unter den Austrittsspalt geschraubt.

Die an der oberen Kondensatorplatte anliegende negative Analysatorspannung U_{Mon} wird über einen ultrahochvakuumfesten Spannungsteiler, der mit den "Guard-Elektroden" verbunden ist, zur geerdeten unteren Kondensatorplatte geführt. Die Widerstände des selbst angefertigten Spannungsteilers bestehen aus Bleistiftstrichen auf einem ungefähr $15 \times 25 \text{ mm}^2$ großen Macor-Plättchen. Die Widerstandswerte betragen $4.45 \text{ M}\Omega \pm 1.4\%$ bei 298K, bzw. $3.70 \text{ M}\Omega \pm 3.2\%$ bei 493K.

Der kupferne Umlenkspiegel ist ein Zylinderspiegel, in dem die einfallenden Elektronen in einem $\vec{E}$ -Feld der Tiefe 0.5mm umgelenkt werden. Das ihn verlassende Elektronenbündel ist senkrecht zur Zeichenebene der Abb.3.1 parallel mit einer Breite von 4mm. Den Spiegelbereich von $4.0 \times 7.2 \text{ mm}^2$ bedeckt ein Kupfernetz mit 131 Drähten/cm. Die Rückwand des Spiegels ist massiv. Der Umlenkspiegel ist fest mit der unteren Kondensatorplatte des EM's verschraubt. Um Störungen der Elektronenbahnen zwischen Kristall, Umlenkspiegel und EM durch Streufelder zu vermeiden, werden alle spannungstragenden Teile der EM-Einheit mit einem geerdeten dünnen Kupferblech umgeben.

3.3.3 DIE ENERGIEUNSCHÄRFE DES EM'S

Die theoretisch mögliche Energieunschärfe $R_{th} = 0.24\%$ nach den Konstruktionsdaten darf nicht erwartet werden, weil der Austrittsspalt bezüglich Lage und Größe in der Kupferplatte mit einer Genauigkeit von höchstens 0.1mm zu realisieren ist. Damit sollte eine Energieunschärfe von $R \approx 0.5\%$ bei der Abbildung einer Punktquelle Q möglich sein.

Experimentell werden durch

Vermessen von elastischen Peaks der **reflektierten Elektronen**

bei verschiedenen Primärenergien U die Werte R_{exp} der Tab. 3.2 gefunden. Die deutlich größeren Resultate R_{exp} sind die Folge einer nicht zu vernachlässigenden endlichen Ausdehnung

Tab. 3.2 Primärenergie-U-in-(eV)-abhängige Energieunschärfe R_{exp} , gemessen an elastischen Peaks.

U in (eV)	R_{exp} in (%)
59.7	2.0
490.9	1.3
880.0	1.3
1550.0	1.0

des elektronenemittierenden Bereichs der Kristalloberfläche. Der Durchmesser dieser Fläche wird gleich dem Durchmesser des Primärelektronenstrahles angenommen.

Dieser beträgt für Energien $<100\text{eV}$ etwa $0.5\text{-}1.0\text{mm}$ und für Energien $>100\text{eV}$ ca. $0.3\text{-}0.4\text{mm}$.⁷⁵ Je höher die Energie, desto schärfer läßt sich der Elektronenstrahl fokussieren. Die Energieunschärfe aufgrund der endlichen Quellengröße bei der Abbildung ergibt damit bei einem Strahldurchmesser von 0.4mm $R_Q = 0.5\%$ und bei einem Strahldurchmesser von 1mm $R_Q = 1.2\%$. Die damit erreichbare Energieunschärfe des EM's R_g wird als Summe von R_Q und R berechnet und stimmt gut mit den Werten nach Tab. 3.2 überein.

3.4 DIE PRÄPARATION DES NI-EINKRISTALLS

Der Ni-Einkristall wird als ca. 3mm dicke Scheibe aus einem stabförmigen Ni-Einkristall gesägt (Diamant-Innenlochsäge), der vom Kristallverein des Physikalischen Instituts der Universität Frankfurt/Main hergestellt worden ist. Die Orientierung der (001)-Ebene der Kristallscheibe ergibt sich mit der Laue-Beugung besser als 1° . Zur Erzeugung der kugelförmigen Oberfläche wird die Ni-Scheibe mechanisch in einer mit feinem Naßschleifpapier ausgelegten Zerstreuungslinse vom Krümmungsradius $R = 61.5\text{mm}$ in Seifenlauge geschliffen. Nach mehrstündigem Tempern im Wasserstoffstrom bei 975K erfolgt eine ca. 15-minütige Elektropolitur der gekrümmten Oberfläche in einer Lösung aus

256cm^3 $85\text{-}\%$ iger Phosphorsäure,

190g $\text{Al}_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und

15g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁴¹

bei 363K und einer Spannung von 6.5V . Danach wird der Ni-Kristall gründlich im Ultraschallbad gereinigt, mit Methanol gespült und sofort in die Vakuumkammer eingebaut. Die abschließende Reinigung erfolgt in situ durch mehrfachen Ar-Ionenbeschuss ($6 \cdot 10^{-3}\text{Pa}$ Ar, 500V , 570K) und kurzzeitiges Ausheilen der in der Oberfläche während des Beschusses entstandenen Fehlstellendefekte (ca. 5Minuten bei 670K). Die Größe der polierten Ni-Oberfläche erlaubt bei Annahme eines Krümmungsradiuses von $R = 61.5\text{mm}$ Experimente an gestuften Flächen mit Neigungswinkeln $<7.5^\circ$ gegen die (001)-Ebene. Dies entspricht einer linearen Verschiebung des Kristalls vom (001)-Pol senkrecht zum Primärelektronenstrahl von $<8\text{mm}$.

4 MEßERGEBNISSE

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der LEED-Beobachtungen und die Auger-Spektren von der reinen und O-bedeckten Ni-Oberfläche vorgestellt. Die bei einer Begasung der Oberfläche angebotene O-Menge wird in Langmuir (L) gemessen, wobei $1\text{L} = 10^{-6}\text{Torr}\cdot\text{s}$ ist. Die Definition dieser Einheit gründet in der kinetischen Gastheorie. Wenn nämlich der Haftkoeffizient ("sticking probability") S eines Gases 1 ist, d.h. jedes auf die Oberfläche auftreffende Gasmolekül sicher adsorbiert wird und keine Desorption auftritt, dann entspricht 1L Gasangebot der Anzahl von Molekülen, die nötig sind, um ungefähr eine monomolekulare Gasadsorptionsschicht auf dem Substrat aufzubauen.⁴²

Um die Entwicklung der O-Schicht zu untersuchen, werden aufeinanderfolgende Begasungen bei 300K durchgeführt, die sich zur jeweiligen Gesamtbegasung aufaddieren. Vor Beginn eines jeden neuen Begasungszyklus wird die Oberfläche durch Ar-Ionenbeschuß (siehe Abschnitt 3.4) gereinigt und mit LEED und AES ("retarding field"-Methode)⁷³ kontrolliert. Eine Reinigung wird auch durchgeführt, wenn der Kristall mit O-bedeckter Oberfläche erhitzt worden war.

Da die in Meßposition gebrachte EM-Einheit einen guten Teil des LEED-Fluoreszenzschirmes verdeckt und damit gründliche LEED-Beobachtungen verhindert, werden die LEED- und AES-Experimente in getrennten Begasungszyklen durchgeführt. Deswegen kann die einmal justierte EM-Einheit während eines ganzen Begasungsganges in ihrer Meßposition verbleiben, so daß bei aufeinanderfolgenden Begasungen gleiche Experimentierbedingungen vorliegen. Um bei unterschiedlichen Stufendichten zu messen, wird der Kristall mit dem HPT verschoben (Positioniergenauigkeit $\pm 0.01\text{mm}$). Mit den zuerst ausgeführten LEED-Experimenten wird die Struktur der reinen bzw. mit unterschiedlichen O-Mengen bedeckten Oberfläche in Abhängigkeit von der Stufendichte ermittelt. Im nachfolgenden Begasungszyklus wird die O-Konzentration auf der Kristalloberfläche ebenfalls als Funktion der Stufendichte bestimmt.

4.1 DIE LEED-ERGEBNISSE

4.1.1 DIE REINE NI-OBERFLÄCHE

Die aus Stufenstrukturen aufgebaute kugelförmige Kristalloberfläche enthält am Pol einen Bereich mit Terrassenweiten w , die groß sind gegen die Kohärenzlänge des Primärelektronenstrahles (siehe Abschnitt 2.1). Dieser Bereich ist deshalb eine ausgezeichnete Näherung für die ideale Ni(001)-Ebene. Im LEED-Bild zeigt sich ihre vierzählige Symmetrie (Abb.4.1). Die Schärfe der Reflexe wird ausschließlich durch das LEED-System ("response function") bestimmt und kann durch

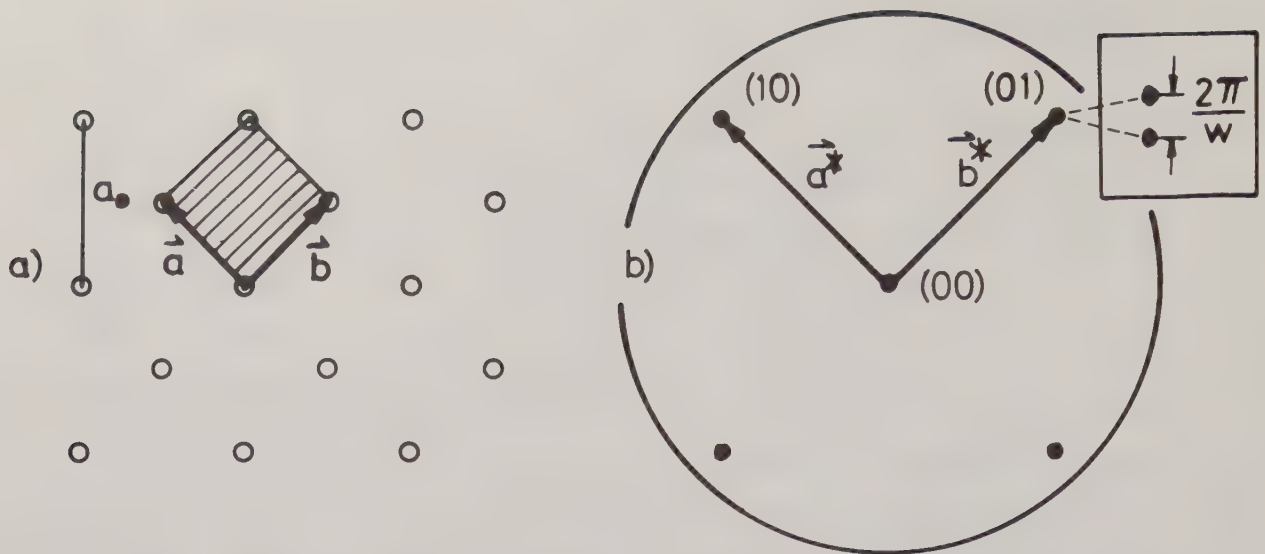


Abb. 4.1 a) Schematische Darstellung der Ni(001)-Ebene ($\circ$) mit ihrer Einheitszelle (schraffiert) mit den primitiven Vektoren $\vec{a}$, $\vec{b}$ (a_0 ist die Gitterkonstante). b) LEED-Bild der Ni(001)-Ebene: Der Spotdurchmesser ist im richtigen Maßstab zu $\vec{a}$ gezeichnet für eine Energie $E = 60\text{eV}$. Im Inset wird die Dublettaufspaltung $2\pi/w$ für den (01)-Spot bei dieser Energie für eine Verschiebung des Kristalls um 6.4 mm vom (001)-Pol skizziert (w ist die Terrassenweite der Stufenstruktur).

eine besser präparierte Oberfläche nicht mehr erhöht werden.⁴⁷ Verschiebt man den Kristall aus der Polstellung senkrecht zum Primärelektronenstrahl, manifestieren sich die Stufenstrukturen durch Dublettaufspaltungen $2\pi/w$ der LEED-Reflexe senkrecht zur Stufenrichtung (Abb. 4.1b).¹ Die Folge der Energien, bei denen ein Reflex (hk) ein symmetrisches Dublett oder ein Singlett zeigt, wird bestimmt durch die relative Lage der Einheitszelle der Oberfläche auf benachbarten Terrassen. Dabei gilt nach Henzler²

$$E_{hk} = \frac{\hbar}{2m_e} \left(\frac{\pi}{d} \right)^2 \left\{ S - (h \cdot x + k \cdot y) + \frac{(h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^*)^2 \cdot d^2}{4\pi^2 (S - (h \cdot x + k \cdot y))} \right\}^2 \quad (4.1)$$

mit $S = \begin{cases} n & : \text{Singlett} \\ n+1 & : \text{Dublett} \end{cases}$, $n = 0, 1, 2, \dots$ und $\vec{g} = x \cdot \vec{a} + y \cdot \vec{b} - d \cdot \vec{c}$ nach Abb. 4.2.

Aus der Energiefolge bestimmt man die Stufenhöhe d zu $a_0/2$ mit $a_0 = 3.52\text{\AA}$,⁵¹ der Gitterkonstanten von Ni, und $\vec{g}_{\pm} = \frac{1}{2}(\pm \vec{a} - \vec{b}) - d \cdot \vec{c}$, $|\vec{c}| = 1$. Die Größe der Dublettaufspaltung wächst für kleine Verschiebungen x des Kristalls vom (001)-Pol linear mit x , denn es gilt

$$1/w = x/(d \cdot R) \quad (4.2)$$

mit d der Stufenhöhe und R dem Krümmungsradius der Ni-Oberfläche (Abb. 4.3). In Abb. 4.4 ist die Dublettaufspaltung $2\pi/w$ in Form des Verhältnisses $\frac{2\pi/w}{2\pi/a^*}$ für verschiedene Verschiebungen x des Kristalls aufgetragen (volle Kreise). Die durchgezogene Linie gibt dieses Verhältnis wieder mit $1/w$ nach Gl. (4.2) und $d = a_0/2$, $a = 2\pi/a_0 \cdot \sqrt{2}$, $R = 61.5\text{mm}$. Die in der Nähe des Randes der polierten Ober-

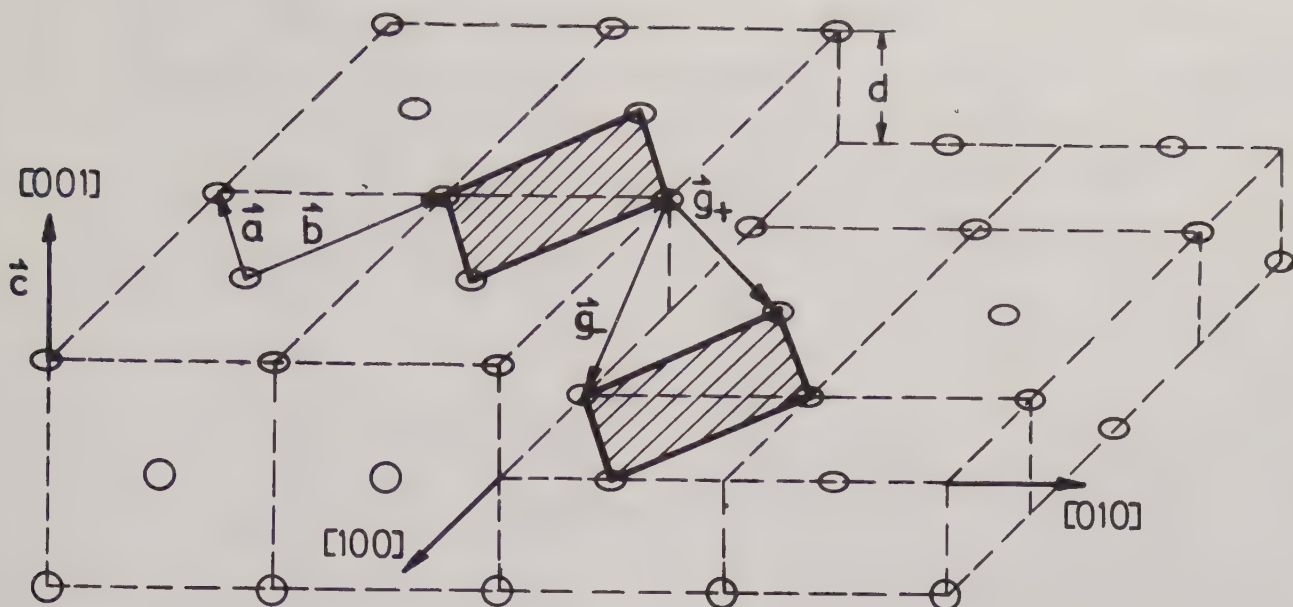


Abb. 4.2 Relative Lage von Einheitszellen (schraffiert) benachbarter Terrassen auf der gestuften Ni-Oberfläche (d ist die Stufenhöhe).

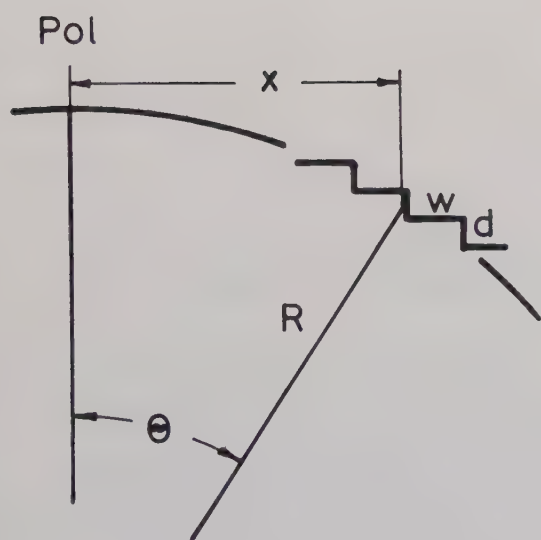


Abb. 4.3 Zusammenhang von linearer Verschiebung x des Kristalls vom (001)-Pol mit der Terrassenweite w der Stufenstruktur (d ist die Stufenhöhe, R der Krümmungsradius der kugelförmigen Oberfläche).

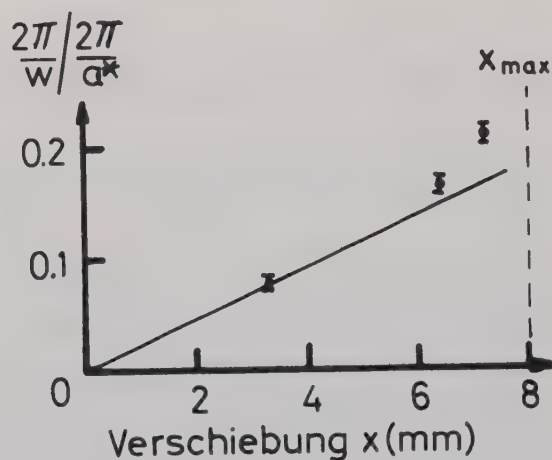
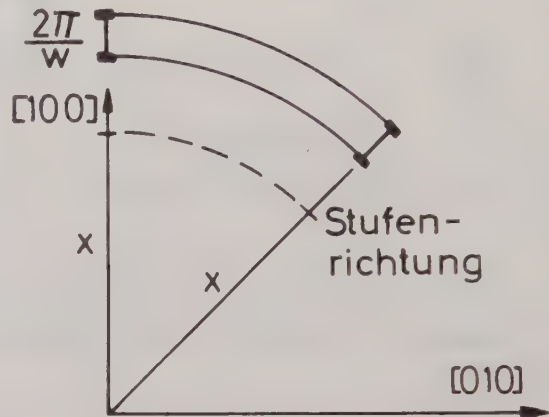


Abb. 4.4 Vergleich des Verhältnisses $\frac{2\pi/w}{2\pi/a^*}$ von Experiment (•) und Theorie (—) (Erläuterung siehe Text). Der Rand des polierten Teils der Kristalloberfläche liegt bei $x_{\max} \approx 8 \text{ mm}$.

fläche ($x \approx 8 \text{ mm}$) auftretenden Abweichungen der experimentellen Werte von denen der Rechnung können durch einen kleineren Krümmungsradius des Randbereiches der Kristalloberfläche verstanden werden, der beim mechanischen Schleifen und Elektropolieren der Oberfläche zustande gekommen sein mag. Die kontinuierliche Variation der Dublettaufspaltung wird für beliebige Richtungen der Verschiebung x des Kristalls beobachtet. Die Stufenrichtung verändert sich dabei kontinuierlich von parallel $\langle 100 \rangle$ zu parallel $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ (Abb. 4.5). Die beschriebene Stufenstruktur der reinen, kugelförmigen Oberfläche ist bis zur maximal angewandten Temperatur von 1100K stabil.

Abb. 4.5 Kontinuierliche Variation der Richtung der Dublettaufspaltung $2\pi/w$ eines Ni-Reflexes bei Variation des Azimuths der Verschiebung x [mm] von $[100]$ nach $[\bar{1}10]$. Die Stufenrichtung (---) geht dabei kontinuierlich von der $[010]$ - in die $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung über.



4.1.2 LEED AN DER O-BEDECKTEN NI-OBERFLÄCHE

4.1.2.1 DIE STRUKTUR DER O-ADSORPTIONSSCHICHT AM (001)-POL

Die Adsorption von O auf Ni erfolgt dissoziativ über einen "precursor"-Zustand, in dem das O-Molekül schwach gebunden ist (Physisorption) und leicht über die Oberfläche diffundieren kann.⁴⁴ Nach der Dissoziation geschieht die eigentliche Adsorption (Chemisorption) der beiden O-Atome auf der Ni-Oberfläche. In der Literatur werden zwei Adsorptionsstrukturen für die Ni(001)-Ebene beschrieben: Die (2×2) -O- (I) und die $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O-Struktur (II)⁴⁵ (Abb. 4.6). Im LEED-Bild erscheinen nun neben den Substratreflexen adsorbatbedingte ungeradzahlige ("fractional order") Reflexe (Abb. 4.6).

Die Reflexe der Struktur (I) können ab ca. 0.3L O beobachtet werden und entwickeln ihre maximale Intensität (visuelle Schätzung) bei einer Dosis von 3-4L O. Eine Erhöhung der O-Dosis führt zur Entwicklung der Struktur (II), die bei ca. 30L O vollständig ausgebildet ist. Holloway und Hudson^{53a} finden die maximale Intensität der Struktur(I)-Reflexe bei ca. 5-8L O, für die Struktur (II) geben

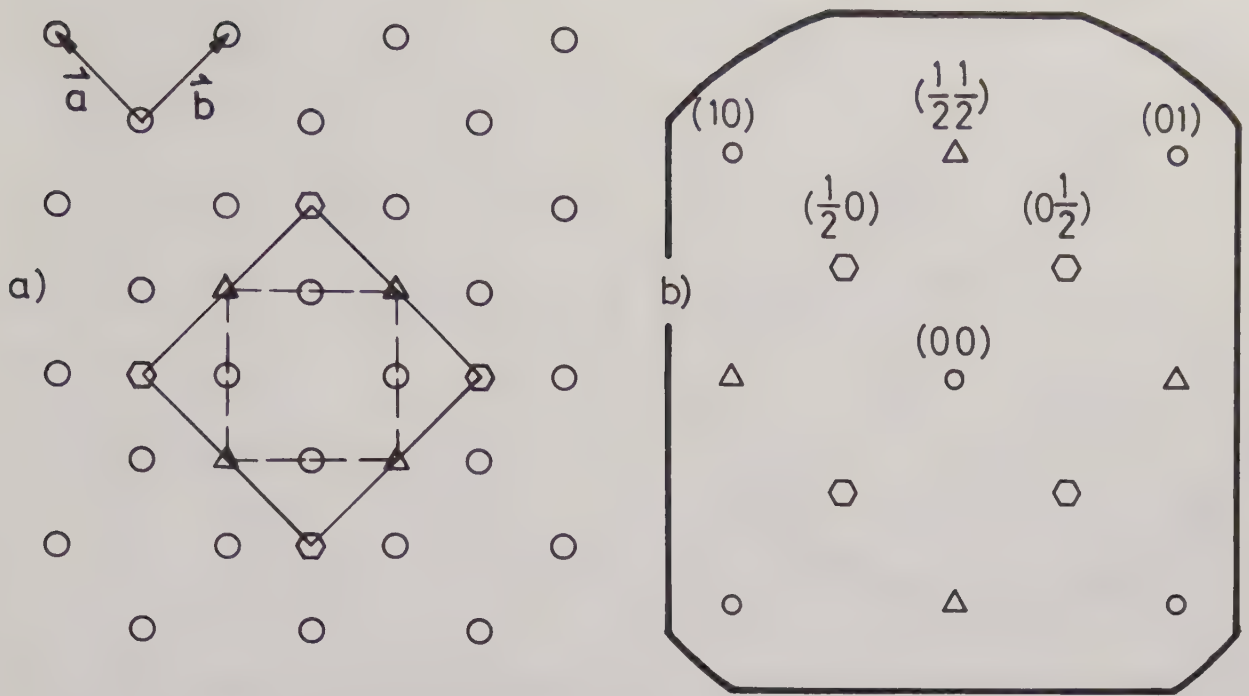


Abb. 4.6 a) Darstellung der Einheitszellen der (2×2) -O- ($\square$) und der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O-Struktur ($\triangle$) mit den O-Atomen in "hollow site"-Adsorptionsplätzen ($\circ$ = Ni-Atome). b) Skizze eines LEED-Bildes mit den 1. Beugungsordnungen vom Substrat und den beiden Adsorptionsstrukturen.

sie 25-35L O an. Die Struktur (I) wird dabei i.a. durch die weitere O-Zugabe allmählich vollständig in die Struktur (II) umgewandelt (Verschwinden der $\{0\ 1/2\}$ -Reflexe). Vor allem bei mit kleinen O-Dosen aufeinanderfolgenden Begasungen konnte die Struktur (I) aber auch bis 60L O durch das Vorhandensein schwacher $\{0\ 1/2\}$ -Reflexe, koexistierend mit der Struktur (II), beobachtet werden.^{53a}

Geringe O-Begasungen ($\lesssim 1$ L O) ergeben im Polbereich Adsorptionsschichten, die LEED-Bilder mit sehr großflächigen, schwachen $\{0\ 1/2\}$ -Reflexen der Struktur (I) produzieren, während die ganzzahligen Substratreflexe ihre von der reinen Oberfläche her bekannte Schärfe behalten (Abb. 4.7a). Die optische Simulation dieses LEED-Bildes gelingt mit einem Beugungsmuster⁶⁸ (Durchmesser ca. 5cm) aus wenigen statistisch verteilten Domänen mit nur je 2-4 Einheitszellen der Adsorptionsstruktur (I). Als Adsorptionsplatz ergibt sich dabei die "hollow site"-Position⁴⁶ (Abb. 4.6a): Der Vektor $\vec{l}$, der O-Atome verschiedener Domänen verknüpft, läßt sich schreiben als $\vec{l} = \pm n \cdot \vec{a} \pm m \cdot \vec{b}$, wobei $\vec{a}$, $\vec{b}$ primitive Vektoren der Substrateinheitszelle und n , m ganze Zahlen sind (Abb. 4.7b). Damit folgt aus der Phasenbeziehung $\varphi = \vec{G}_{hk} \cdot \vec{l}$ für die Substratreflexe (h, k ganzzahlig) In-Phase-Streuung aller Domänen, während für die Adsorbatreflexe $\{0\ 1/2\}$ bei ungeradem n , m oder n und m Gegen-Phase-Streuung der durch $\vec{l}$ miteinander verbundenen Domänen auftritt. Adsorption in "bridge"-Position (zwischen zwei Ni-Atomen) würde demgegenüber eine Verbreiterung auch der $\{01\}$ -Reflexe ergeben.

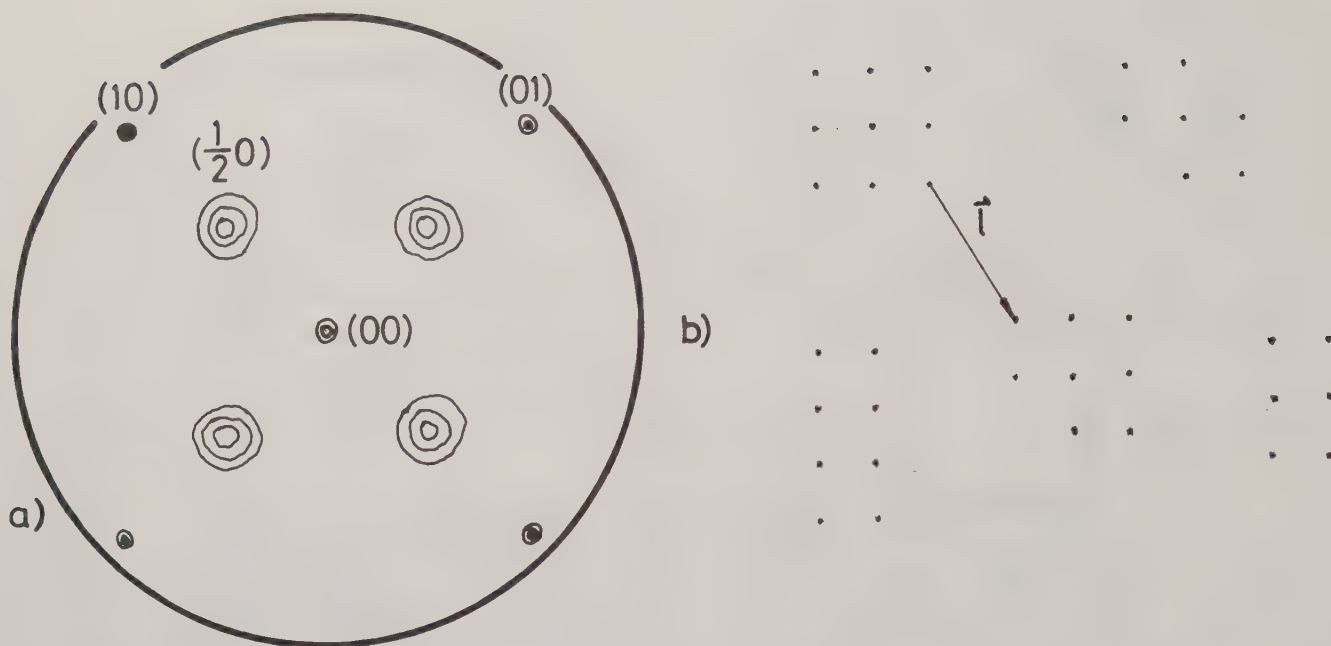


Abb. 4.7 a) Darstellung eines LEED-Bildes nach einer Begasung von 1.2L O. Die Aufnahme zeigt bei einer Energie von 20.7eV nur die halbzahligen sehr breiten und schwachen 0-Reflexe; die bei dieser Energie nicht mehr sichtbaren ganzzahligen Substratreflexe (außerhalb des Schirmes) sind hinzugezeichnet. Ihre Größe wird von einer Aufnahme bei einer Energie von 60eV auf 20.7eV interpoliert und im gleichen Maßstab gezeichnet. Die ganzzahligen Substratreflexe sind wesentlich intensiver als die 0-Reflexe. b) Ausschnitt aus dem 5-fach vergrößerten Beugungsmuster mit wahllos angeordneten Domänen der Struktur (I) mit je 2-4 Einheitszellen, mit dem das LEED-Bild (a) simuliert werden kann. Das Liniennetzwerk stellt die Einheitszellen der Ni(001)-Ebene dar. Der Vektor $\vec{l} = \pm n \cdot \vec{a} \pm m \cdot \vec{b}$, mit $n, m \geq 4-6$, verknüpft verschiedene Domänen.

Wie bei der Struktur (I) zeigen die LEED-Bilder der Struktur (II) am (001)-Pol in allen Ordnungen unverändert scharfe Substratreflexe. Die deutlich kreisförmigen $\{1/2 \ 1/2\}$ -0-Reflexe erscheinen dagegen deutlich unschärfer; ihr Durchmesser ist ca. 2.5-mal so groß wie der der Substratreflexe⁴⁸ (Abb. 4.8a, S. 4-9). Andererseits sind die $\{1/2 \ 1/2\}$ -Reflexe aber schon bedeutend schärfer als die $\{1/2 \ 0\}$ -Reflexe der Struktur (I) nach Abb. 4.7a, d.h. es sollten vielfach größere Domänen als bei letzterer vorliegen. Die "hollow site"-Position als Adsorptionsplatz für die Struktur (II)⁴⁶ wurde kürzlich durch neue LEED-Intensitätsmessungen in Frage gestellt. J.E. Demuth et al.⁴⁹ schlagen eine "pseudo bridge"-Position vor, mit dem O-Atom aus der "hollow site"-Position um $0.3\text{\AA}$ in Richtung der "bridge"-Position verschoben (Abb. 4.9).

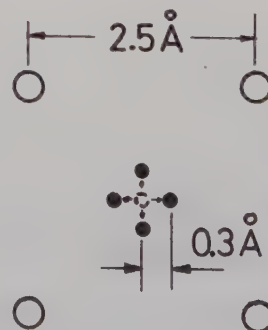
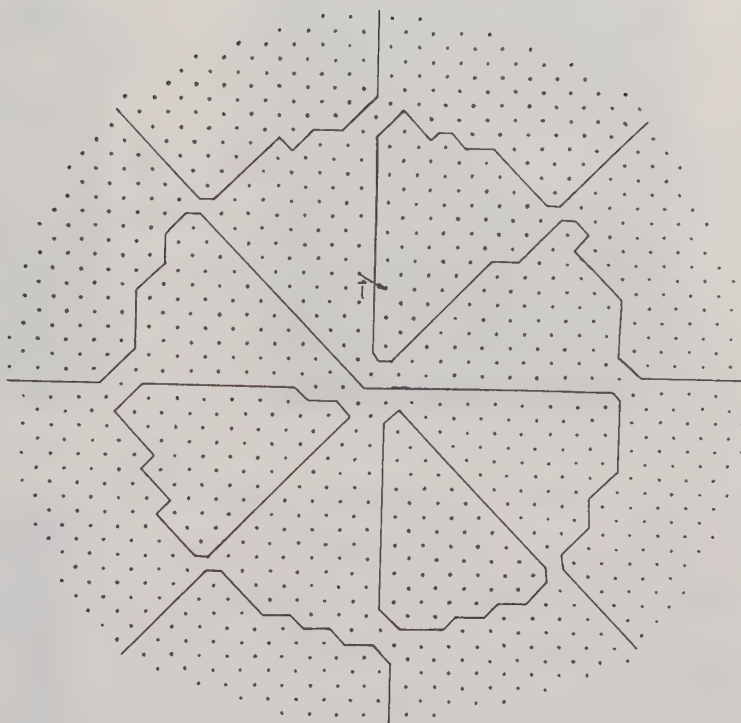


Abb. 4.9 "hollow site"-Position (○) und 4 äquivalente "pseudo bridge"-Positionen (●) eines O-Atoms auf Ni(001) (○).

Abb. 4.10 2.5-fach vergrößertes Beugungsmuster für die optische Simulation der LEED-Bilder der Struktur (II) mit "hollow site"-Adsorptionsplätzen für den O (•). Das Substratgitter ist der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Das Beugungsgitter enthält 8 Inphasen- und 8 Gegenphasendomänen. Die Linien markieren die Domänengrenzen.



Beugungsmuster⁶⁸ mit je 8 Inphase- und 8 Antiphasendomänen werden für beide Adsorptionsplätze mit Hilfe der optischen Simulation untersucht. Abb. 4.10 zeigt das benutzte Beugungsmuster für die "hollow site"-Position. Der Vektor $\vec{l}$, der O-Atome von Antiphasendomänen verbindet, lautet $\vec{l} = \pm \vec{a} \pm 2 \cdot n \cdot \vec{b}$, $n \geq 1$. Damit berechnet sich die Phase $\vec{G}_{hk} \cdot \vec{l}$ für die $\{1/2 \ 1/2\}$ -Reflexe zu $\pm(2n \pm 1)\pi$, d.h. sie werden alle gleichzeitig unscharf. Die Domänengröße im Beugungsmuster wird so arrangiert, daß die Größe der $\{1/2 \ 1/2\}$ -Reflexe der optischen Simulation mit der im LEED-Bild gegebenen übereinstimmt. Die auftretenden Domänengrenzen parallel $\langle 11 \rangle$ und $\langle 10 \rangle$ sind gleichwertig verteilt, d.h. keine Grenze wird besonders bevorzugt. Damit führt die Überlagerung der senkrecht zu den Grenzen von Antiphasendomänen erfolgende Dublettaufspaltung der unscharf werdenden $\{1/2 \ 1/2\}$ -Reflexe zu der mit dem LEED-Bild übereinstimmenden runden Form der Beugungsspot (Abb. 4.8b, S. 4-9).⁴⁸ Die ganzzahligen Beugungsordnungen der optischen Simulation bleiben in Übereinstimmung mit dem LEED-Bild scharf (z.B. (00), (01), (20), (21) in Abb. 4.8a,b, S. 4-9), denn $\vec{G}_{hk} \cdot \vec{l} = \pm 2n\pi$ für alle h, k ganz. Im Falle der "pseudo bridge"-Position besetzen die O-Atome innerhalb einer Domäne einen der 4 möglichen "pseudo bridge"-Plätze, so daß jeder Platz in insgesamt je 4 Domänen vorhanden ist. Das Ergebnis der optischen Beugung zeigt wieder breite, kreisrunde $\{1/2 \ 1/2\}$ -Reflexe, aber auch mit steigender Ordnung zunehmende Unschärfe der ganzzahligen Reflexe (Abb. 4.8c, S. 4-9).⁴⁸ Die Unschärfe der (20)- und (21)-Reflexe erreicht dabei etwa das Ausmaß der $\{1/2 \ 1/2\}$ -Reflexe. Die "pseudo bridge"-Position erweist sich damit als nicht kompatibel mit den Aussagen des LEED-Bildes, es sei denn, man erlaubt nur eine wesentlich geringere Verschiebung der

O-Atome als die vorgeschlagenen $0.3\text{\AA}$. Da aber diese $0.3\text{\AA}$ der "pseudo bridge"-Position mit einem Fehler von $0.1\text{\AA}$ ⁴⁹ behaftet sind, scheint hier die Grenze der Differenzierbarkeit erreicht.

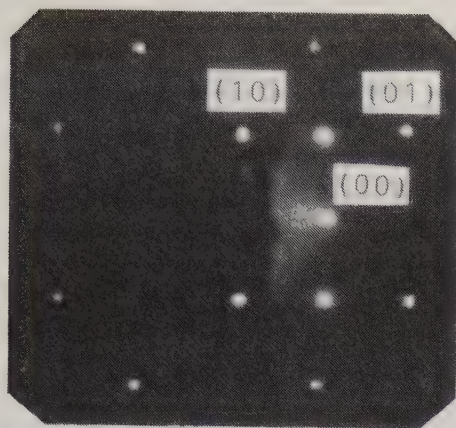
Das Erhitzen der Domänenadsorptionsschicht der Struktur (I) und (II) auf 600K (5 Minuten) bringt keine prinzipiellen Veränderungen hervor. Vor allem bei der Struktur (II) läßt sich eine deutliche Verschärfung der O-Reflexe erkennen, was auf eine Erhöhung der durchschnittlichen Domänengröße hinweist. Sie muß aber immer noch merklich kleiner sein als die Kohärenzlänge, denn die Substratreflexe sind auch weiterhin schärfer als die O-Reflexe. Die Struktur (I) zeigt nach dem Erhitzen kaum eine Verschärfung der O-Reflexe. Temperaturen $>700\text{K}$, länger als 10 Minuten angewandt, bewirken eine starke Verminderung der Intensität der O-Reflexe bzw. bringen diese vollständig zum Verschwinden (je nach Begasung). Diese Beobachtungen lassen sich erklären mit der Desorption von O von der Oberfläche und dem Lösen von O im Volumen des Ni-Kristalls.⁵⁴ Weniger wahrscheinlich dürfte unter diesen Bedingungen die Diffusion von O über Strecken von einigen Millimetern in den Stufenbereich sein.³⁰ Dort werden auch nach dem Erhitzen brillante O-Reflexe in den LEED-Bildern beobachtet (siehe nächsten Abschnitt).

4.1.2.2 DIE O-ADSORPTION AUF DER GESTUFTEN NI-OBERFLÄCHE

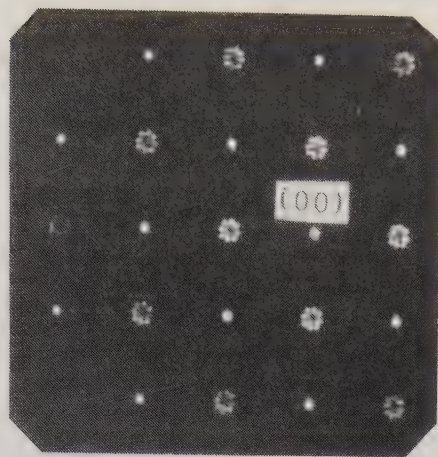
Im Stufenbereich beginnt die O-Adsorption ebenfalls mit der Evolution der Struktur (I). Die nachfolgende Struktur (II) verdrängt die erstere aber immer vollständig bei Begasungen $\gtrsim 3\text{L O}$. Eine Koexistenz beider Strukturen, wie sie am (001)-Pol beobachtbar ist, wird bei Verschiebungen des Kristalls $\gtrsim 1.0\text{mm}$ vom Pol nie gefunden. Die Stufen manifestieren sich in den LEED-Bildern wieder in Form von Dubletts, die bei allen Reflexen erscheinen. Die Dubletts der O-Reflexe der Struktur (I) für Begasungen $\lesssim 3\text{L O}$ sind wegen der geringen Größe der Antiphasendomänen stark verschmiert und kaum ausgeprägt.

An den LEED-Bildern der Abb. 4.11, die nach der Verschiebung des Kristalls in die $[010]$ -Richtung entstanden sind, wird der Einfluß von O auf die Stufenstrukturen der kugelförmigen Oberfläche bei einer Begasung von 15L O erklärt. Der Kristall ist dabei um 2° um die $[010]$ -Richtung gedreht, damit der $(1/2\ 1/2)$ -Reflex nicht mehr vom Kristallhalter verdeckt wird.

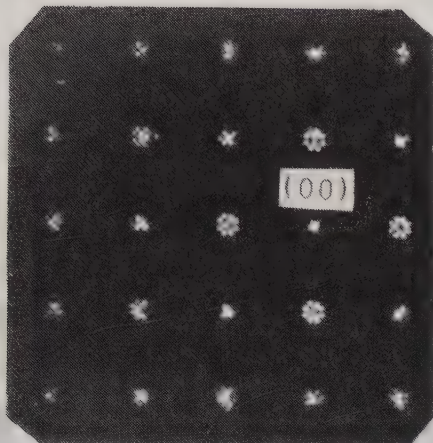
Alle zu einer Ordnung gehörenden Substratreflexe zeigen die stufeninduzierte Dublettaufspaltung immer gleichzeitig bei Energien nach Gl. (4.1). Dagegen zeigen bei den O-Reflexen der Struktur (II) der $(1/2\ 1/2)$ - und der $(\bar{1}/2\ \bar{1}/2)$ -Reflex ein symmetrisches Dublett bei 37.5eV (Abb. 4.11a), während der $(\bar{1}/2\ 1/2)$ - und der $(1/2\ \bar{1}/2)$ -Reflex bei 53.5eV symmetrisch aufgespalten sind. Nach Gl. (4.1) müssen deshalb die Einheitszellen der Struktur (II) bei einatomarer Stufenhöhe $d = a_0/2$ mit $\vec{g} = \vec{g}_- = 1/2(-\vec{a}-\vec{b}) + d\cdot\vec{c}$ ²³ nach Abb. 4.2 über die Stufe hinweg verknüpft sein. Das LEED-Bild der Abb. 4.11a zeigt noch ein weiteres wichtiges Detail.



a)

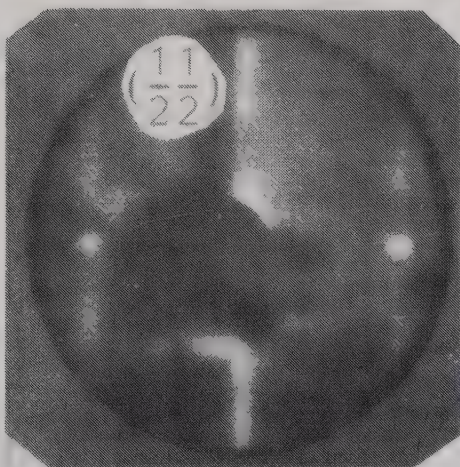


b)



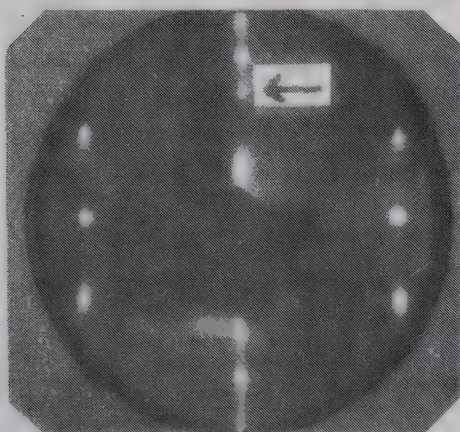
c)

Abb. 4.8 LEED-Bild bei einer Energie von 129.8 eV, Kristall ca. 9° gedreht, damit der (00)-Reflex sichtbar wird, nach 30L O Begasung bei 300K am Pol (a). Optische Simulation des LEED-Bildes mit O in der "hollow site"-Position (b) und in der "pseudo bridge"-Position (c) (Erläuterung siehe Text).⁸³

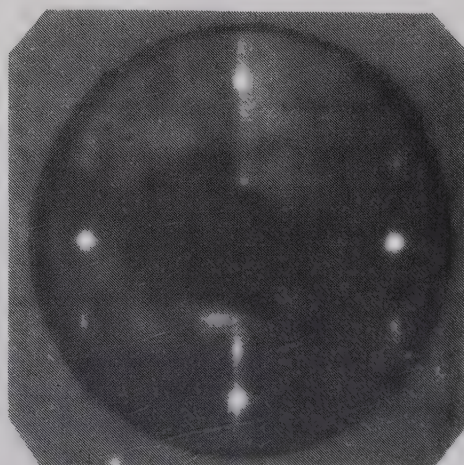


a)

Abb. 4.11 LEED-Bilder bei einer Energie von 37.5 eV und einer Begasung von 15L O. a) 6.4mm Verschiebung des Kristalls in $[\bar{1}00]$ -Richtung, 300K; b) 6.4mm Verschiebung des Kristalls in $[\bar{1}00]$ -Richtung, 573K; c) 3.8mm Verschiebung des Kristalls in $[\bar{1}00]$ -Richtung, 573K; (Erläuterung siehe Text).



b)



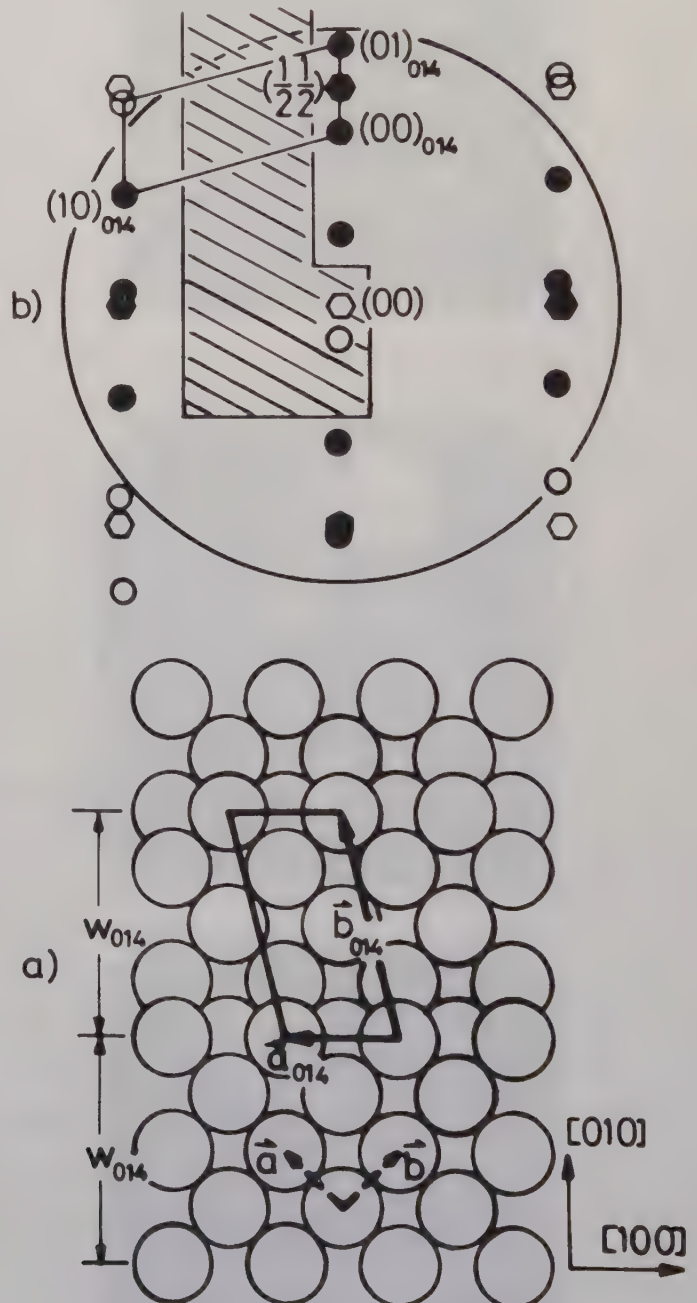
c)

In der Umgebung des $(\bar{1}/2 \ 1/2)$ - und des $(\bar{1}/2 \ 1/2)$ -Reflexes erkennt man gerade noch je zwei sehr schwache Reflexe, die nach dem Erhitzen des Kristalls auf 573K (5 Minuten) gleich intensiv wie die anderen 0-Reflexe sind (Abb. 4.11b). Außerdem hat sich die Anordnung an der Stelle der Dubletts geändert. Weiterhin sind alle Reflexe bedeutend schärfer geworden (Domänenvergrößerung). Unter den zu erklärenden Extrareflexen gibt es einen mit einem Pfeil markierten Reflex, der seine Lage mit der Energie nicht ändert. Ein solches Verhalten zeigt nur ein (00)-Reflex. Aufgrund des Winkels von $26^\circ \pm 2^\circ$, den er mit dem Primärstrahl einschließt, läßt er sich nur als (00)-Reflex einer (014)-Ebene erklären, die mit $14^\circ \pm 2^\circ$ gegen die (001)-Ebene geneigt ist. Welche Reflexe des LEED-Bildes dieser (014)-Ebene zuzu-

Abb. 4.12 a) Ausschnitt einer Ni(014)-Ebene der Terrassenweite w_{014} mit der Einheitszelle ($\vec{a}_{014}$, $\vec{b}_{014}$). Gestrichelt sind die primitiven Vektoren der Ni(001)-Ebene eingezeichnet ($\vec{a}$, $\vec{b}$).

b) Berechnetes LEED-Bild einer 0-be-deckten Oberfläche, die aus (014)- und (001)-Facetten besteht, für eine Energie von 37.5eV.

○, ● ... Reflexe von der (014)-Ebene; ○, ● ... Reflexe von der Ni-(001)-Ebene. Nichtausgefüllte Symbole bezeichnen Reflexe, die außerhalb des als Kreis angedeuteten LEED-Schirmes liegen bzw. von dem schraffiert skizzierten Kristallhalter auch nach einer Drehung des Kristalls um 2° um die $[\bar{0}10]$ -Richtung verdeckt werden. Die reziproke primitive Einheitszelle ist mit dünnen Linien dargestellt. Weitere Erläuterungen werden im Text gegeben.



ordnen sind, wird klar, wenn der Kristall von 6.4mm Abstand zum (001)-Pol in $[010]$ -Richtung auf 3.8mm Abstand verschoben wird, ohne die Energie zu ändern (Abb. 4.11c). Am Pol sind schließlich sämtliche Extrareflexe verschwunden und es bleiben nur die 4 intensiven $\{1/2\ 1/2\}$ -0-Reflexe übrig.

Zur Erklärung der besprochenen LEED-Bilder ist in Abb. 4.12a ein Ausschnitt einer (014)-Ebene dargestellt, die 4 Atomreihen breite Terrassen besitzt. Die Einheitszelle ergibt sich als Parallelogramm mit den primitiven Vektoren $\vec{a}_{014}$ und $\vec{b}_{014}$ mit den Beträgen a_0 bzw. $\sqrt{18} \cdot a_0 / 2$. Außerdem enthält die Skizze noch die primitiven Vektoren $\vec{a}$ und $\vec{b}$ (gestrichelt) mit dem Betrag $a_0 / \sqrt{2}$ der Ni(001)-Ebene. Das berechnete Beugungsbild der (014)-Ebene für eine Energie von 37.5eV und den Schirmdurchmesser von 66mm des LEED-Systems bei normalem Einfall der Primärelektronen auf die Ni(001)-Ebene gibt Abb. 4.12b wieder. Die 014-LEED-Spots sind durch leere ($\bigcirc$) und volle ($\bullet$) Kreise dargestellt, je nachdem, ob sie sichtbar sind oder nicht (z.B. Lage außerhalb des Schirmbereiches oder durch den Kristallhalter verdeckt). Mit sechseckigen Symbolen ($\hexagon$, $\bullet$) sind die Substratreflexe von bzw. die 0-Reflexe der Struktur (II) auf Ni(001) eingezeichnet. Die Übereinstimmung des berechneten LEED-Bildes mit dem der Abb. 4.11b ist sehr gut. Die Extrareflexe erweisen sich somit als Beugungsspots einer (014)-Ebene, deren Anteil an der aktuellen mittleren Oberfläche mit zunehmender Stufendichte ansteigt. Dieses Verhalten kann durch die Facettierung der mittleren Oberfläche in (014)- und (001)-Facetten erklärt werden (Abb. 4.13). Da die 014-Reflexe nur ganzzahlige Reflexe der (014)-Ebene sind, muß die 0-Adsorptionsschicht auf dieser Ebene nach der Nomenklatur von Wood⁷⁸ als (1x1)-0-Struktur bezeichnet werden.

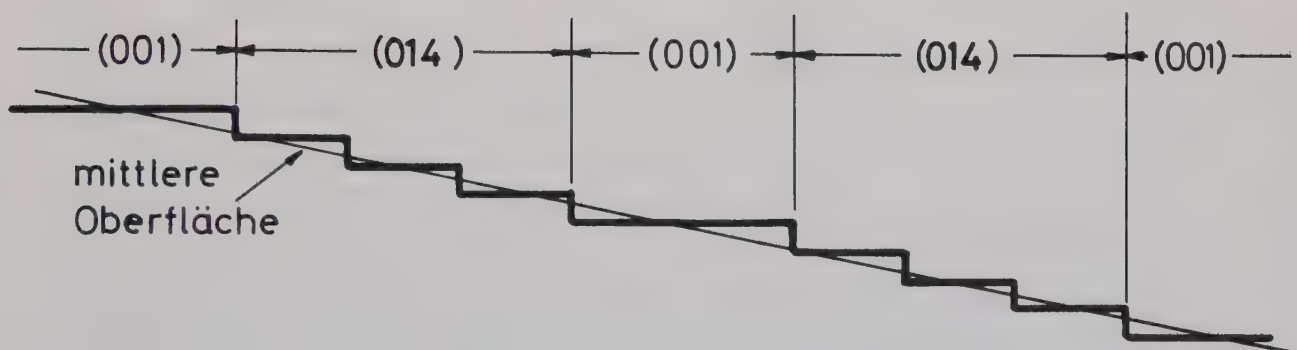


Abb. 4.13 Schnitt durch eine in (014)- und (001)-Facetten zerfallene mittlere Oberfläche.

Damit bleibt im Gegensatz zur reinen Ni-Oberfläche die 0-bedeckte gestufte Oberfläche nicht mehr stabil, sondern rekonstruiert unter Ausbilden von (001)- und (014)-Facetten, die so kombiniert sind, daß die aktuelle Oberfläche als Mittel-

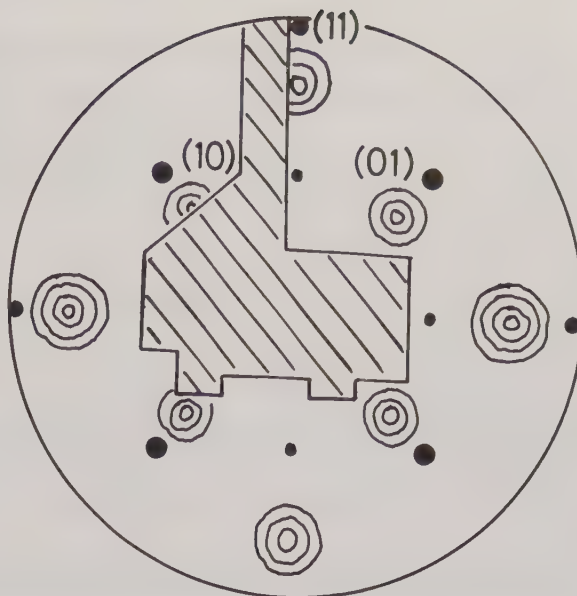
wert zustandekommt. Die Facettierung wird ab ca. 6L O bei 300K beginnend bei hohen Stufendichten beobachtet und erfaßt mit steigender Begasung schließlich bei ca. 50L O die gesamte gestufte Oberfläche. Wird nach der Begasung der Kristall kurzzeitig auf 573K erhitzt, dann erfolgt eine vollständige Facettierung der gestuften Oberfläche schon ab ca. 2L O. Dieser Einfluß der Temperatur sollte bei der Präparation von Adsorptionsstrukturen bedacht werden.

Gleiches Verhalten wie die Ni-Oberfläche zeigt auch eine kugelförmig präparierte Cu(001)-Fläche.⁵⁰ Dort kann die O-induzierte Facettierung verstanden werden als Folge der Koinzidenz der rechteckigen Einheitszelle der $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O-Struktur (III) mit der Terrassenweite w_{014} der Cu(014)-Ebene.^{19,50} Da auf der Ni(001)-Ebene keine der Struktur (III) entsprechende O-Adsorptionsstruktur existiert, die Facettierung aber besonders markant bei höheren Begasungen (30L - 60L O) in Erscheinung tritt und ab 60L O erste Anzeichen für das Entstehen von NiO auf der Kristalloberfläche zu finden sind, könnte die Facettierung der gestuften Ni-Oberfläche möglicherweise mit dem Entstehen einer oxidischen O-Adsorptionsstruktur nach Upton und Goddard⁷⁹ verknüpft sein, die als eine Art chemische Vorstufe des NiO's betrachtet werden kann und sehr günstige Bedingungen für die Entwicklung von NiO schafft. Die im Bereich der $[010]$ -Richtung beschriebene Facettierung tritt auch in anderen Stufenbereichen auf. Immer wird jedoch nur eine Facettierung in $\{014\}$ - und (001)-Facetten beobachtet. Ein weiterer Hinweis für die Bedeutung der 014-Stufen bei der NiO-Entstehung.

4.1.3 DIE BILDUNG VON NiO

Die Bildung von NiO wird im LEED-Bild durch entsprechende Reflexe ab etwa 60L O nachweisbar.^{52,53} Die NiO-Reflexe erscheinen dabei so diffus, daß sie fast die gesamte Fläche des LEED-Bildes innerhalb der $\{01\}$ -Ni-Substratreflexe ausfüllen. Die zugehörigen Impulsüberträge $\vec{G}_{hk,NiO}$ sind wegen $a_{0,NiO} = 4.19\text{\AA}$ ⁵¹ $> a_{0,Ni}$ kleiner als bei den Substratreflexen (Abb. 4.14). Ihre Anordnung zeigt, daß auf der Ni(001)-Ebene eine NiO(001)-Ebene parallel aufwächst. Die Schärfe der Ni- und O-Reflexe wird um 60L O durch das entstehende NiO nicht beeinträchtigt. Bei höheren Begasungen (z.B. 600L O) lassen sich dagegen bei 300K keine Ni- und O-Reflexe mehr erkennen. Die NiO-Reflexe sind aber immer noch sehr diffus, was auf ziemlich kleine NiO-Kristallite hindeutet. Erst nach kurzzeitigem Erhitzen auf 573K erscheinen neben den nur geringfügig schärfer gewordenen NiO-Reflexen auch wieder scharfe Ni- und O-Reflexe. Das Erhitzen des Kristalls muß zu einer wesentlich geordneteren Kristalloberfläche führen, wobei zwischen den größer gewordenen NiO-Kristalliten O in Form der Struktur (II) adsorbiert ist.^{53a} Im gestuften Teil der Oberfläche läßt sich eine geringe Verschiebung der NiO- gegen die Ni-Reflexe registrieren. Daraus leitet man eine Neigung der NiO(001)-Ebene der epitaktisch gewachsenen NiO-Kristallite von 2° gegen die Ni(001)-Ebene des Ni-

Abb. 4.14 LEED-Bild nach 600L O und Erhitzen auf 573K bei einer Energie von 82.2eV am (001)-Pol. Die großen Reflexe stammen vom NiO und sind im richtigen Maßstab zu den Ni- und O-Reflexen gezeichnet. Der Kristallhalter ist schraffiert skizziert. Der Kristall ist um 2° um die $[010]$ -Richtung gedreht, damit der (11)-Reflex sichtbar wird.



Substrates ab. Begasungen bis 28000L O bei 300K bringen außer einer geringen Verschärfung der NiO-Reflexe (Vergrößerung der NiO-Kristallite) keine neue Erkenntnisse. Erst Begasungen um 20000L O bei 673K ergeben eine geschlossene mehr als 3 Atomlagen dicke NiO-Schicht, denn es sind keine Substratreflexe mehr zu beobachten. Die Schärfe der NiO-Reflexe verbessert sich jedoch nicht wesentlich. Die Neigung der NiO(001)-Ebene von 2° gegen die Ni(001)-Ebene bleibt weiterhin im gesamten Stufenbereich erhalten.

4.2 DIE AUGER-MESSUNGEN

Mit den Auger-Messungen wird die O-Menge auf der Ni-Oberfläche als Funktion der Stufendichte quantitativ bestimmt. Die ausgewerteten Auger-Übergänge sind beim O das $KL_{1,2}L_{1,2}$ -Signal und beim Ni das $M_{2,3}VV$ -Signal mit den Energien nach Tab. 4.1. Die Energie der Primärelektronen beträgt immer 2.3keV.

Die Justage der EM-Einheit orientiert sich an der minimalen Halbwertsbreite des elastischen Peaks am Pol bei verschiedenen Energien. Die Fokussierung des Primärelektronenstrahls kann mittels eines kleinen Fluoreszenzspiegels in der Nähe des Kristalls kontrolliert werden. Entsprechend der Abb. 3.1 werden die unter 20° gegen den Primärstrahl emittierten Sekundärelektronen im EM analysiert. Die eingestellte Position des EM's bleibt während eines gesamten Begasungszyklus unverändert. Der Kristall wird senkrecht zur Papierebene der Abb. 3.1 verschoben, um bei unterschiedlichen Stufendichten zu messen. Damit beim Verschieben des Kristalls der beleuchtete Oberflächenbereich immer im Quellpunkt des EM's bleibt, muß wegen der gekrümmten Oberfläche eine geringe Korrektur in der Richtung senk-

recht zur Verschiebungsrichtung erfolgen.

Tab. 4.1 Energien der ausgewerteten Auger-Übergänge.

Auger-Signal xyz	kin. Energie E_{xyz} in (eV)*	transformierte kin. Ener- gie $E_{t,xyz}$ in (eV)	exp. Werte $E_{t,xyz}^{exp}$ in (eV)
KL_1L_1 (1S) 55	478.5	187.0	188.0
KL_1L_2 (1P) 55	492.7	192.6	193.9
KL_1L_2 (3P) 55	497.9	194.6	
KL_2L_2 (1D) 55	513.1	200.6	202.1
$M_{2,3}VV$ 56	59.9	22.9	22.9**

* kin. Energien aus dN/dE-Spektren nach Ref. 55 und Ref. 56

** reine Ni-Oberfläche am (001)-Pol

Um Elektronen der kin. Energie $E = eU$ mit dem EM zu diskriminieren, bedarf es am EM nach Abschnitt 3.3.1 einer Spannung $U_{Mon} = U/\eta$; die zugehörige Energie $E_t = E/\eta$ wird im folgenden transformierte kin. Energie genannt. Die transf. kin. Energien $E_{t,xyz}$ der Auger-Signale sind in Tab. 4.1 angegeben. Im Experiment wird die Zählrate der Elektronen $Z'(E_t)$ als Funktion der transf. kin. Energie E_t gemessen. Der Meßbereich umfaßt beim O den Energiebereich $170\text{eV} < E_t < 230\text{eV}$ in Schritten von $\Delta E_t = 309\text{meV}$ (= 195 Meßpunkte) und beim Ni den Bereich $12\text{eV} < E_t < 37\text{eV}$ in Schritten von $\Delta E_t = 154\text{meV}$ (= 163 Meßpunkte). Die Elektronenemission der Elektronenkanone wird während der Aufnahme der O- bzw. Ni-Zählraten $Z'(E_t)$ konstant gehalten, ist für O aber immer etwas größer als für Ni. Die Anzahl der Durchläufe der Spannungstreppe zum Aufnehmen eines Zählratenspektrums beträgt 50-100 (entspricht einer Meßzeit von ca. einer 3/4 Stunde bis zwei Stunden). Damit ergeben sich maximal $4 \cdot 8 \cdot 10^5$ Elektronen/Kanal pro Messung mit einem statistischen Fehler $\sum < 2\%$. Da nach Abschnitt 3.3.3 die Energieunschärfe $R = \Delta E/E$ des EM's konstant ist, wird die gemessene Zählrate $Z'(E_t)$ der Energie E_t proportional, d.h. $Z'(E_t) = C \cdot E_t \cdot Z(E_t)$. Die aus $Z'(E_t)$ durch Division mit E_t erhaltene korrigierte Zählrate $Z(E_t)$ wird vor der mathematischen Analyse zur Vereinfachung der Rechenprozedur bei der Anpassung im Maximum auf $5 \cdot 10^5$ Elektronen/Kanal normiert.

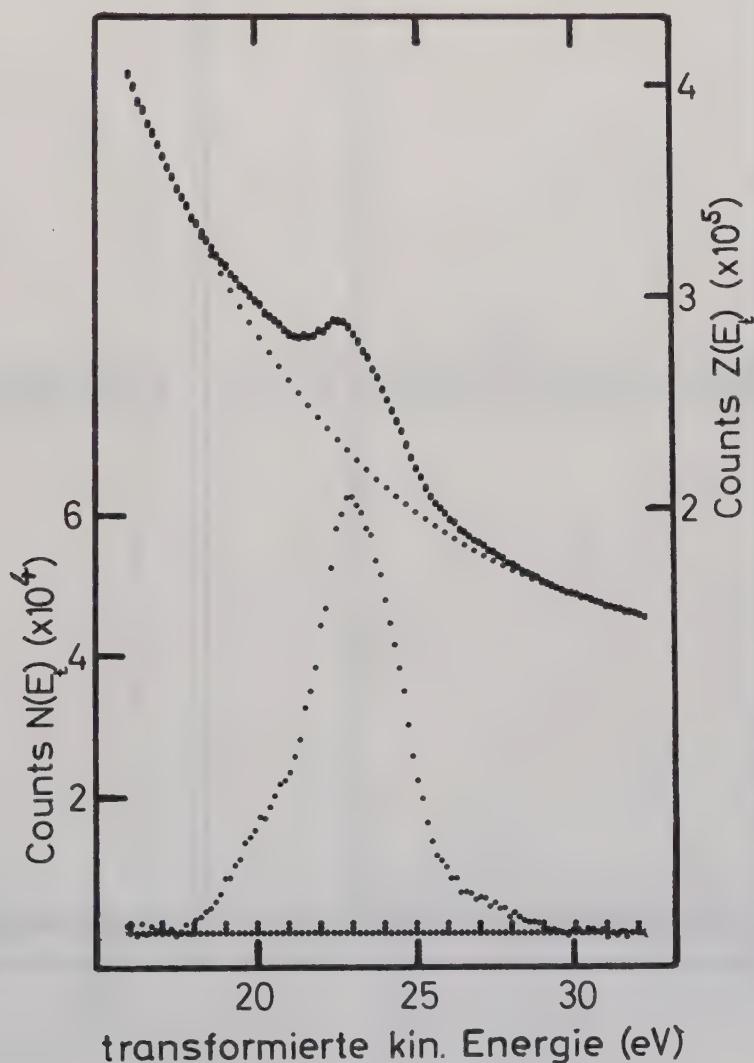
Um aus dem Zählratenspektrum $Z(E_t)$ das Auger-Spektrum $N(E_t)$ zu erhalten, wird der Sekundärelektronenuntergrund $G(E_t)$ aus dem Verlauf der Zählraten zu beiden Seiten des Auger-Spektrums numerisch angepaßt. Der Anpaßbereich umfaßt beim Ni die Intervalle $15\text{eV}-17.5\text{eV}$ und $29\text{eV}-33\text{eV}$, beim O die Intervalle $171\text{eV}-179\text{eV}$ und $215\text{eV}-228\text{eV}$. Die Güte der Anpassung eines "least square fit" wird beschrieben durch

$$\chi^2 = \frac{\sum (Z_{exp} - G)^2}{\sum Z_{exp}} \cdot \frac{I}{(I - P)^{1/2}} \quad (4.3)$$

Die Summe erstreckt sich über die beiden Fitintervalle mit insgesamt I Fitpunkten,

P ist die Anzahl der zu variierenden Parameter. Da der Untergrund in recht guter Näherung als Polynom beschrieben werden kann,^{5,7} ergeben sich die Fitparameter als Koeffizienten dieses Polynoms. Um brauchbare Werte von $\bar{G}$ nach Gl. (4.3) zu erhalten, für die der errechnete Untergrund im Anpaßbereich in etwa innerhalb der Fehlergrenze $\pm \sqrt{Z}$ des Zählratenspektrums verläuft, genügt beim O ein Polynom 3. Grades, während beim Ni eines 4. Grades erforderlich ist. Die Endwerte von $\bar{G}$ betragen für die O-Spektren ca. $2 \cdot 10^{-3}$, während sie bei den Ni-Spektren $3-9 \cdot 10^{-3}$ ergeben. Ein Beispiel für die Anpassung eines Zählratenspektrums von der reinen Ni-Oberfläche am Pol zeigt Abb. 4.15. Die aus der Anpassung gewonnenen Auger-Spektren $N(E_t)$ von O und Ni als Differenz der Zählrate $Z(E_t)$ und des Untergrundes $G(E_t)$ sind für Begasungen von 0L 0–600L 0 in den Abbn. 4.16 bis 4.27 wiedergegeben.

Abb. 4.15 Zählratenspektrum $Z(E_t)$ mit interpoliertem Untergrund $G(E_t)$ und dem daraus resultierenden Auger-Spektrum $N(E_t)$ für das Ni- $M_{2,3}VV$ -Signal von der reinen Ni-Oberfläche am Pol.



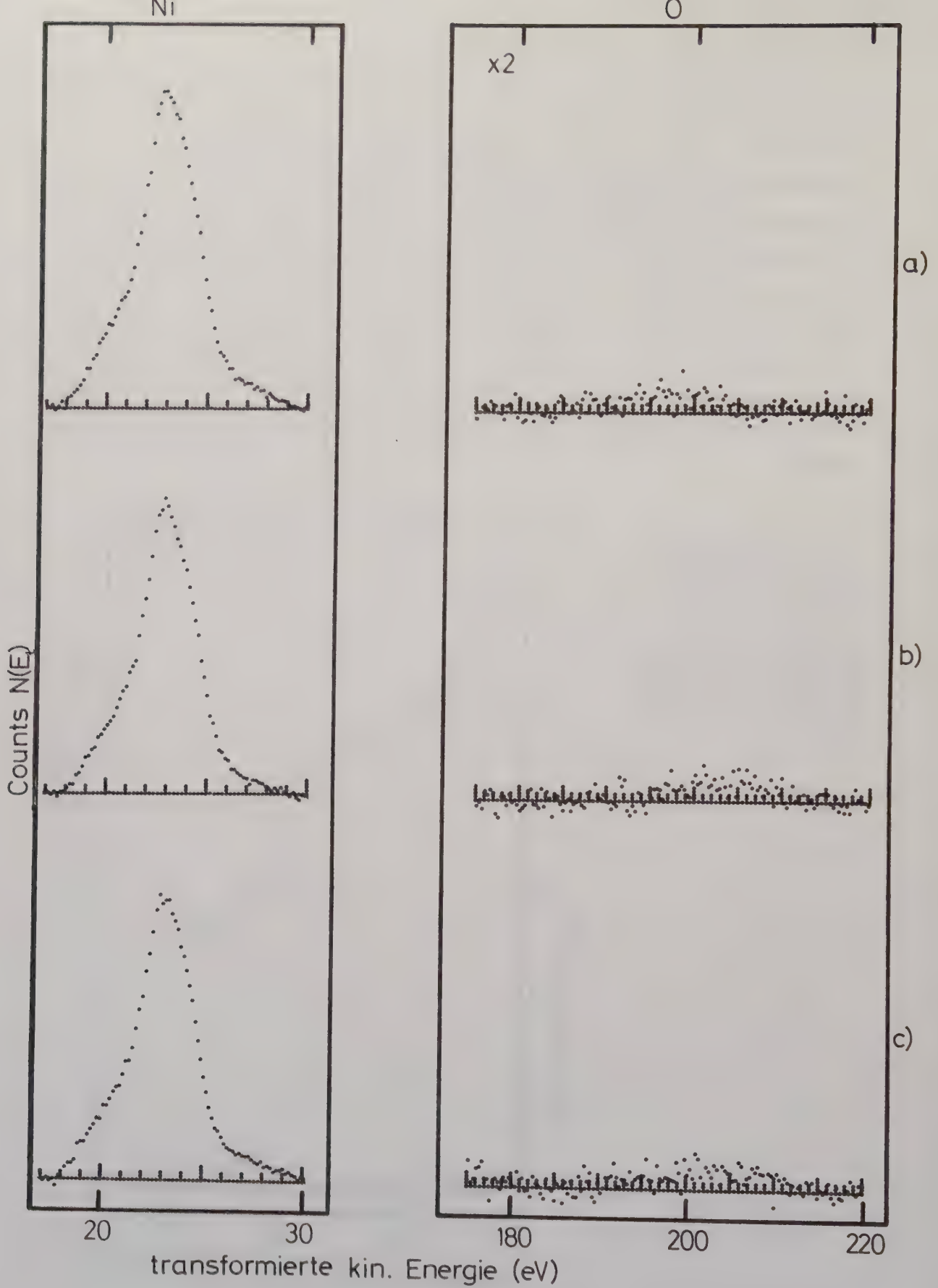


Abb.4.16 Untergrundkorrigierte Auger-Spektren von Ni ($M_{2,3}VV$) und O ($KL_{1,2}L_{1,2}$) beim reinen Kristall als Funktion der transformierten kinetischen Energie (= kinetische Energie der Elektronen/ η_{exp} , Tabelle 4.1) mit a) am Pol, b) 4mm und c) 6mm Verschiebung des Kristalls entlang $[100]$.

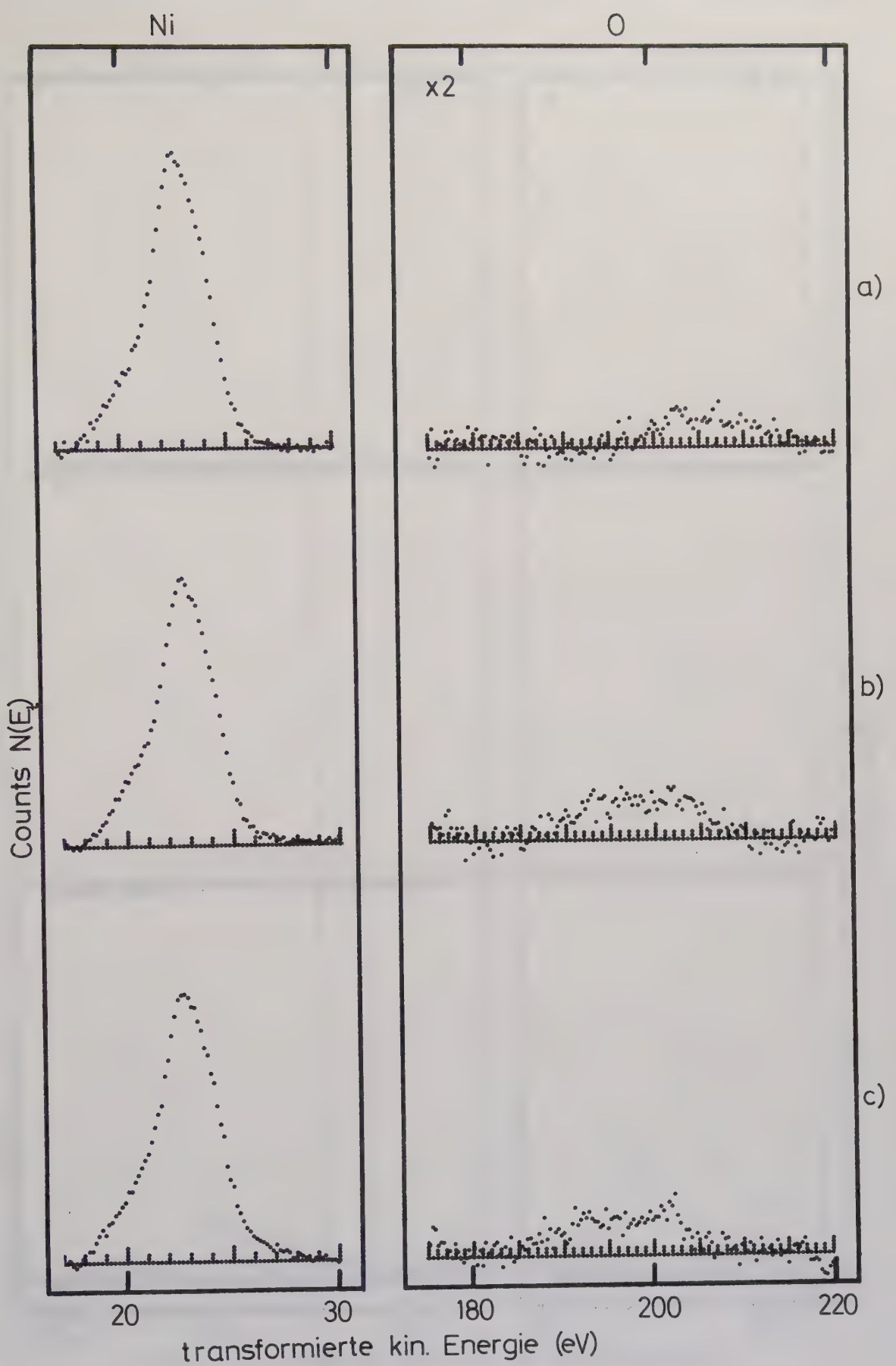


Abb.417 Untergrundkorrigierte Auger-Spektren von Ni ($M_{2,3}VV$) und O ($KL_{1,2}L_{1,2}$) für eine Begasung von 15L O als Funktion der transformierten kinetischen Energie (= kinetische Energie der Elektronen/ η_{exp} , Tabelle 4.1) mit a) am Pol, b) 4mm und c) 6mm Verschiebung des Kristalls entlang $[100]$.

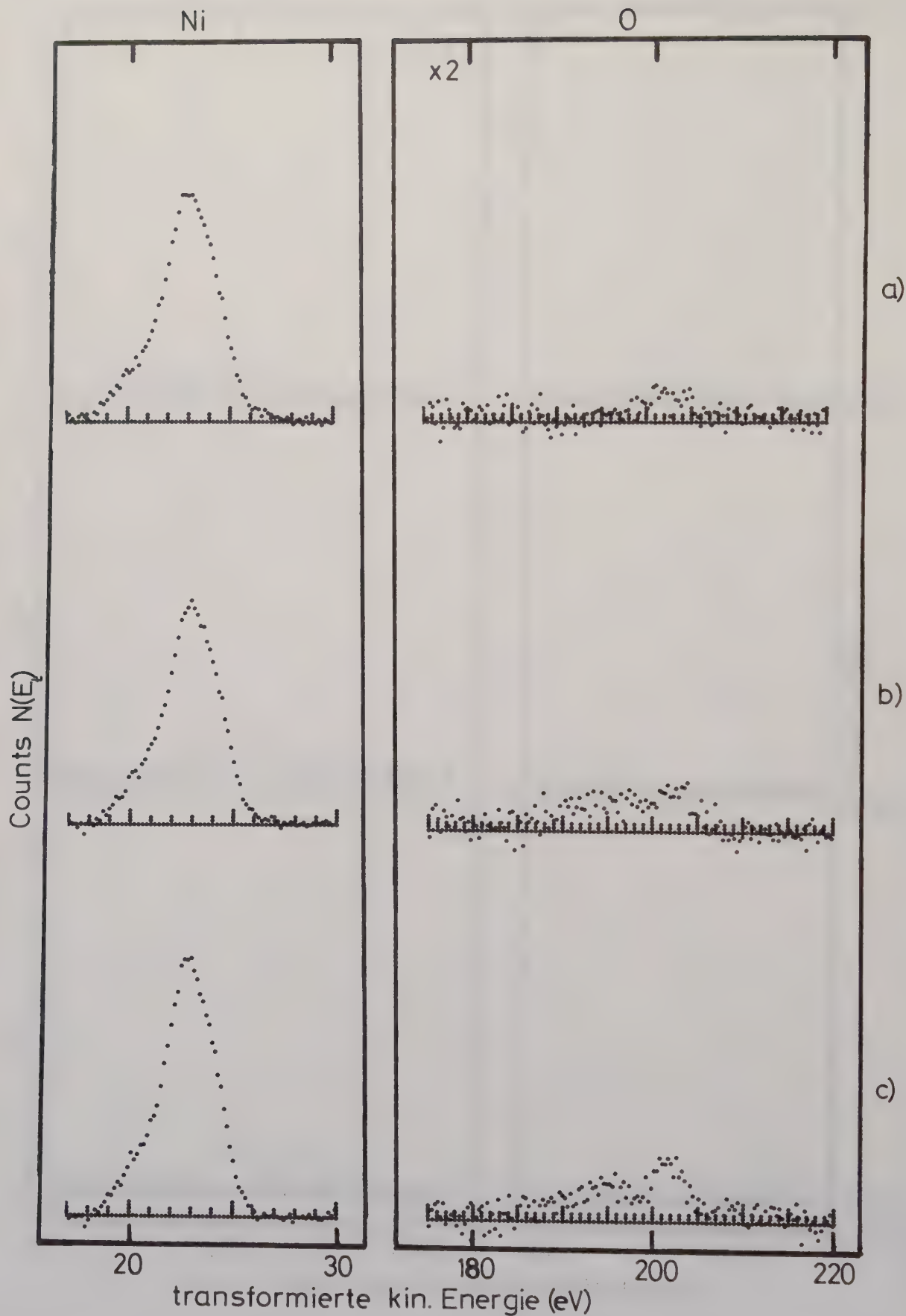


Abb.4.18 Untergrundkorrigierte Auger-Spektren von Ni ($M_{2,3}VV$) und O ($KL_{1,2}L_{1,2}$) für eine Begasung von 55 L O als Funktion der transformierten kinetischen Energie (= kinetische Energie der Elektronen/ η_{exp} , Tabelle 4.1) mit a) am Pol, b) 4 mm und c) 6 mm Verschiebung des Kristalls entlang $[100]$.

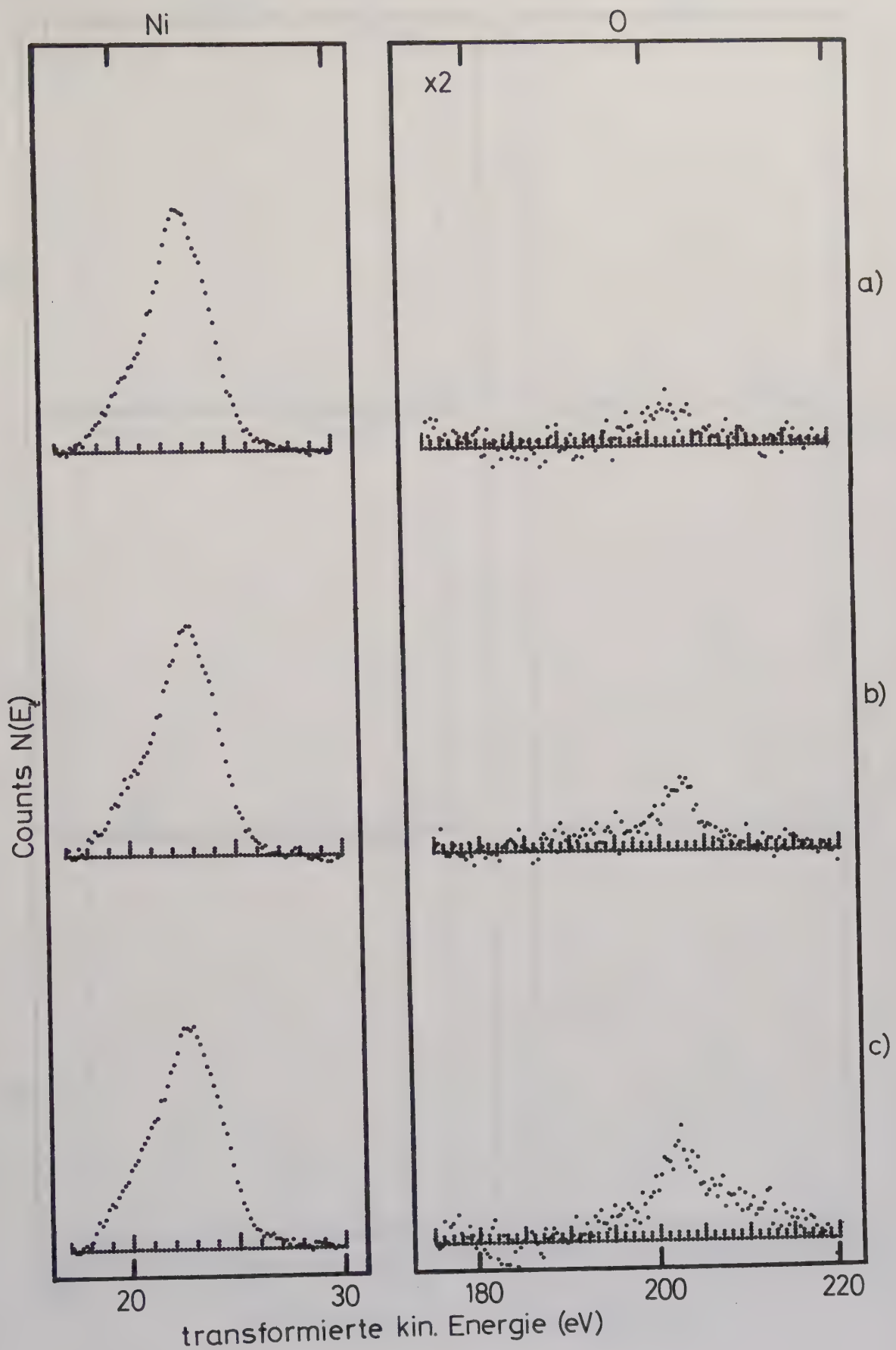


Abb.4.19 Untergrundkorrigierte Auger-Spektren von Ni ($M_{2,3}VV$) und O ($KL_{1,2}L_{1,2}$) für eine Begasung von ^{85}L O als Funktion der transformierten kinetischen Energie (= kinetische Energie der Elektronen/ η_{exp} , Tabelle 4.1) mit a) am Pol, b) 4 mm und c) 6 mm Verschiebung des Kristalls entlang $[100]$.

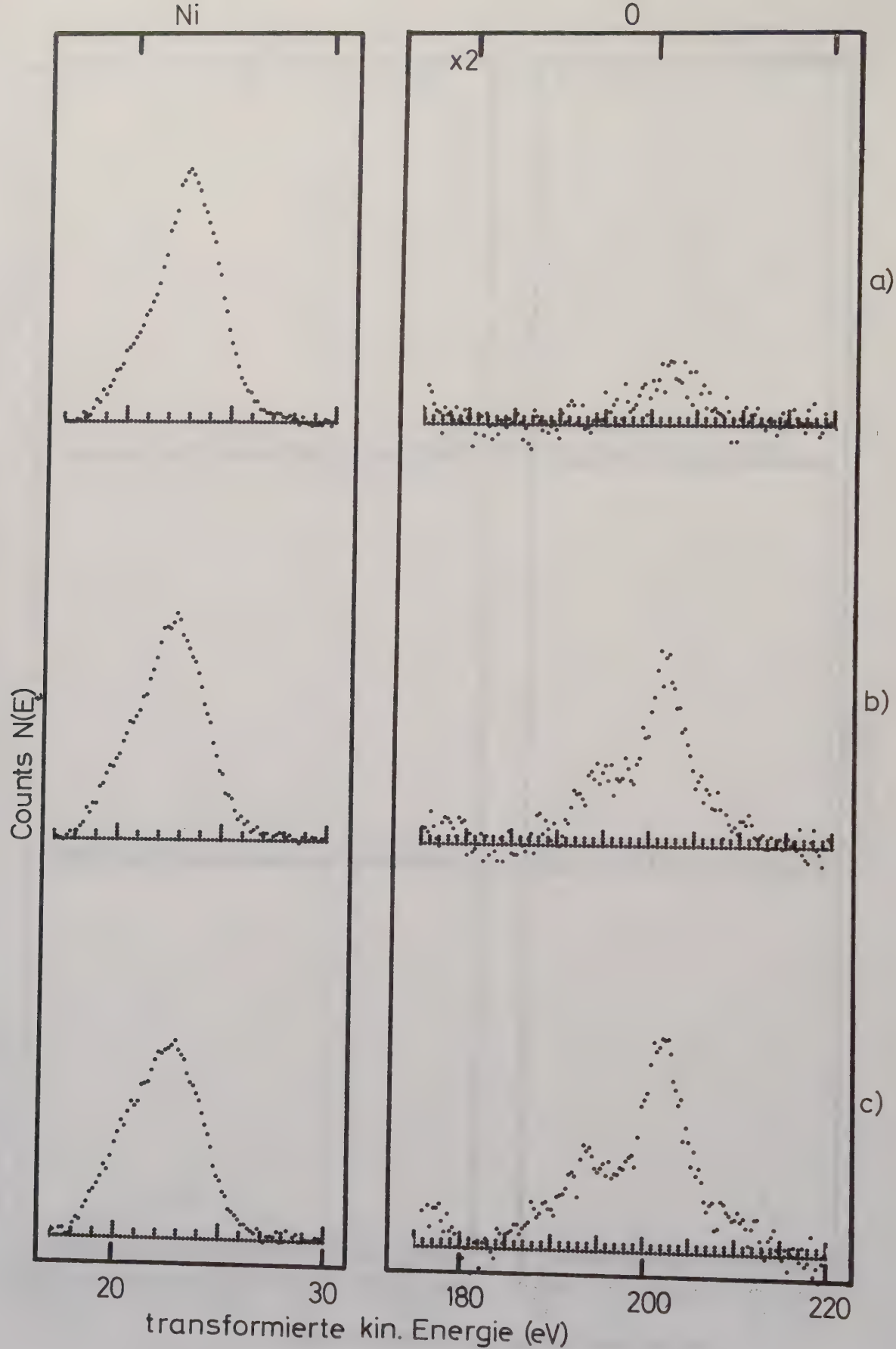


Abb.4.20 Untergrundkorrigierte Auger-Spektren von Ni ($M_{2,3}VV$) und O ($KL_{1,2}L_{1,2}$) für eine Begasung von 115L O als Funktion der transformierten kinetischen Energie (= kinetische Energie der Elektronen/ η_{exp} ; Tabelle 4.1) mit a) am Pol, b) 4mm und c) 6mm Verschiebung des Kristalls entlang $[100]$.

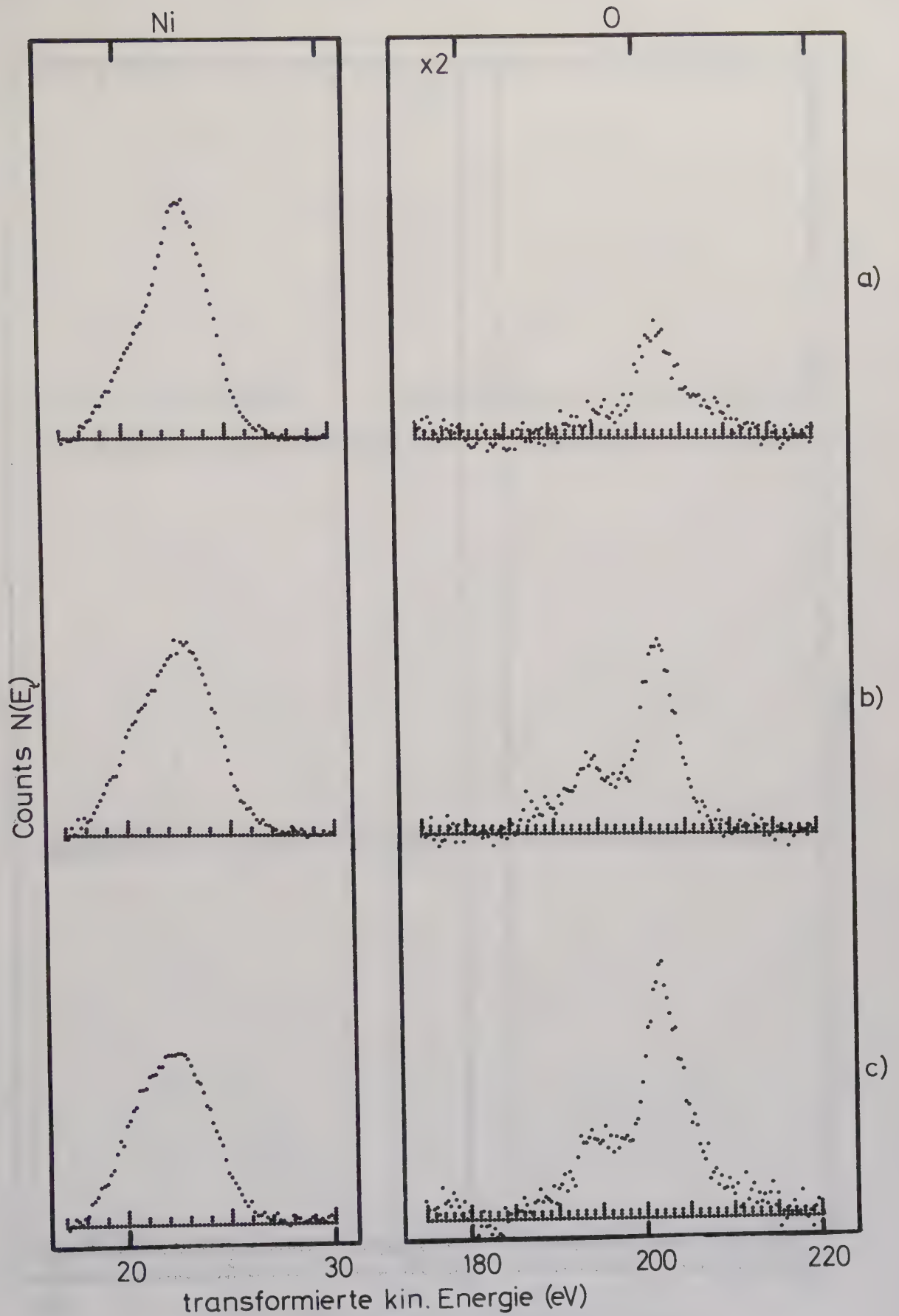


Abb.421 Untergrundkorrigierte Auger-Spektren von Ni ($M_{2,3}VV$) und O ($KL_{1,2}L_{1,2}$) für eine Begasung von 150 L O als Funktion der transformierten kinetischen Energie (= kinetische Energie der Elektronen/ η_{exp} , Tabelle 4.1) mit a) am Pol, b) 4 mm und c) 6 mm Verschiebung des Kristalls entlang $[100]$.

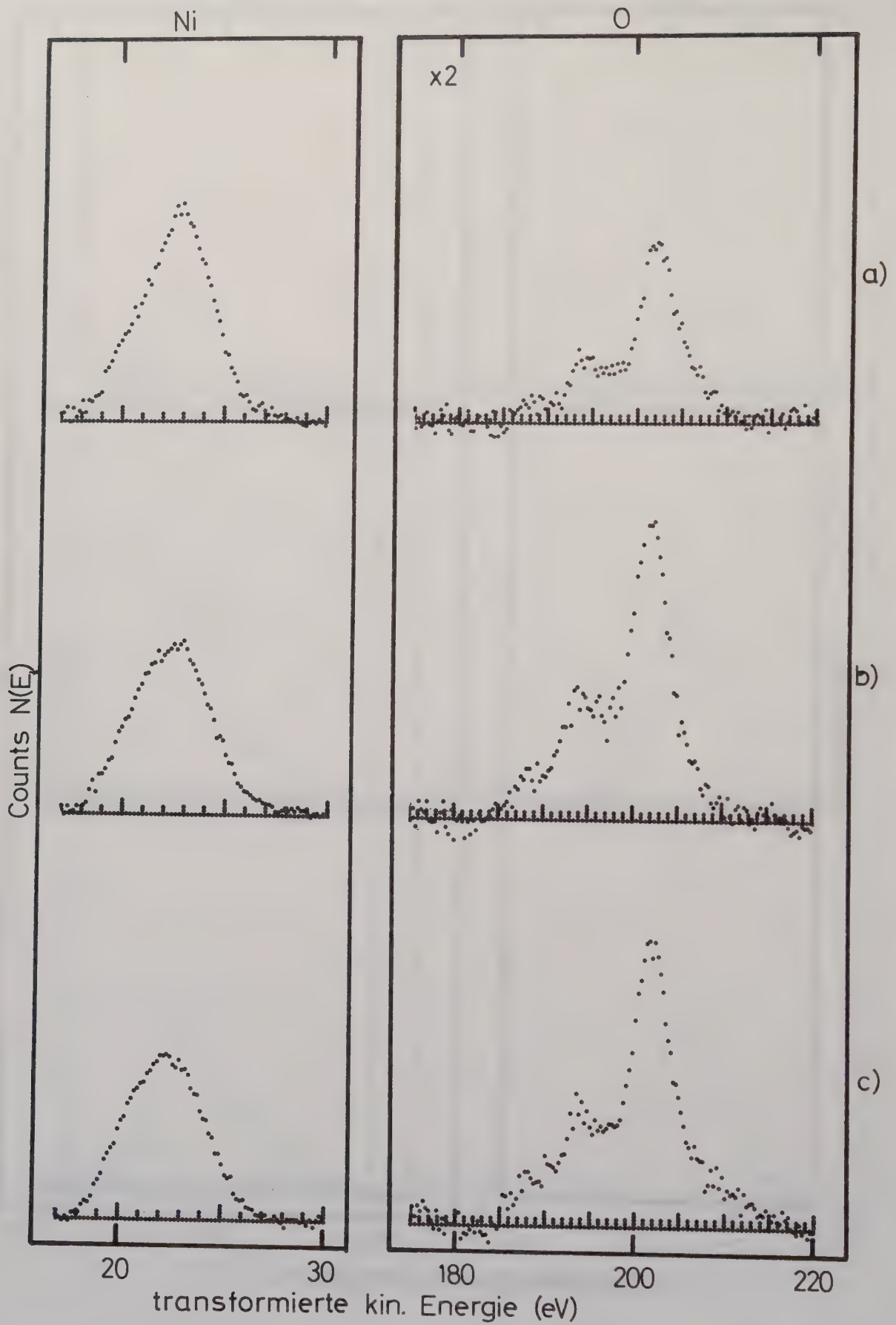


Abb.4.22 Untergrundkorrigierte Auger-Spektren von Ni ($M_{2,3}VV$) und O ($KL_{1,2}L_{1,2}$) für eine Begasung von 200L O als Funktion der transformierten kinetischen Energie (= kinetische Energie der Elektronen/ η_{exp} , Tabelle 4.1) mit a) am Pol, b) 4mm und c) 6mm Verschiebung des Kristalls entlang $[100]$.

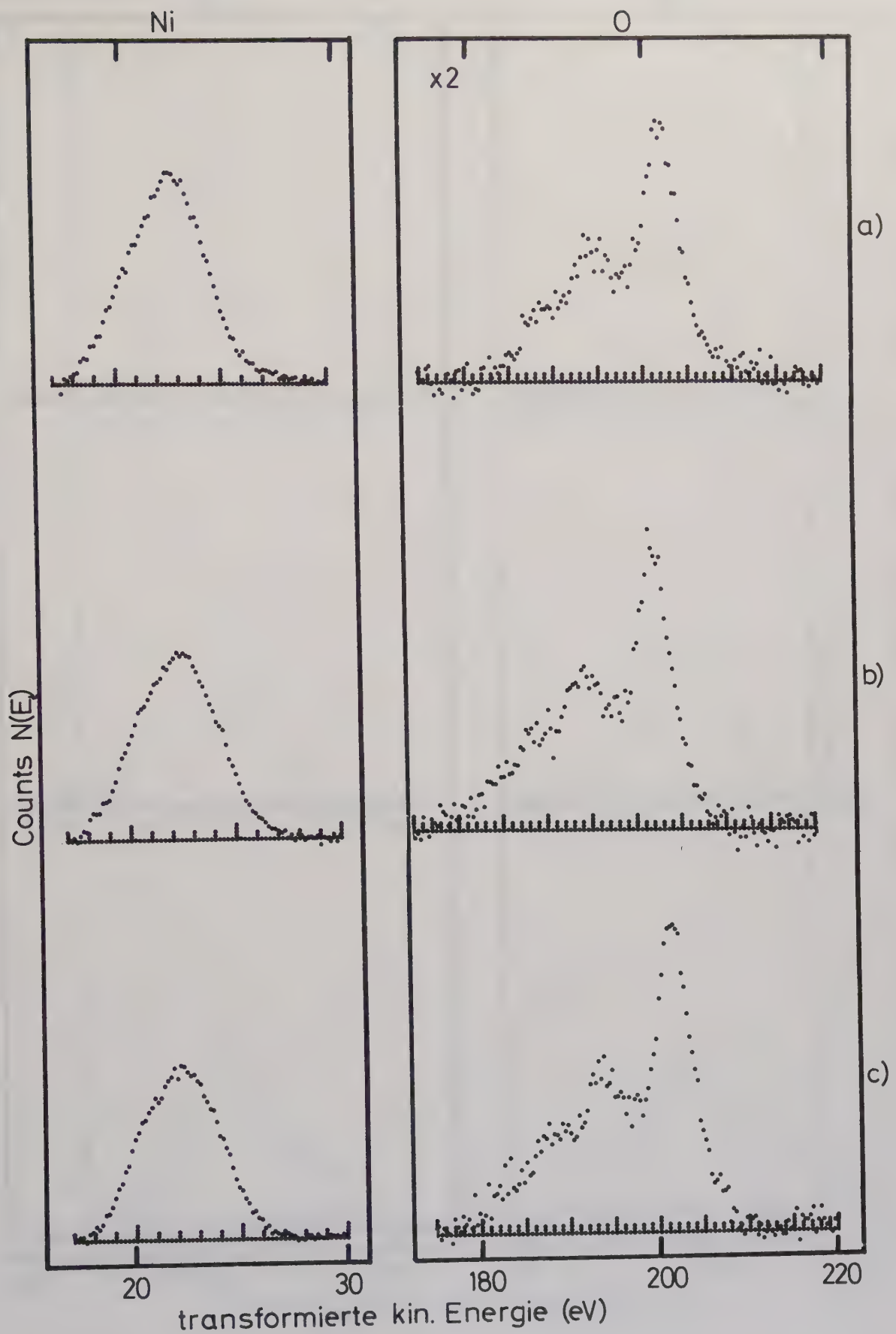


Abb.423 Untergrundkorrigierte Auger-Spektren von Ni ($M_{2,3}VV$) und O ($KL_{1,2}L_{1,2}$) für eine Begasung von 300L O als Funktion der transformierten kinetischen Energie (= kinetische Energie der Elektronen/ η_{exp} , Tabelle 4.1) mit a) am Pol, b) 3mm und c) 6mm Verschiebung des Kristalls entlang $[100]$.

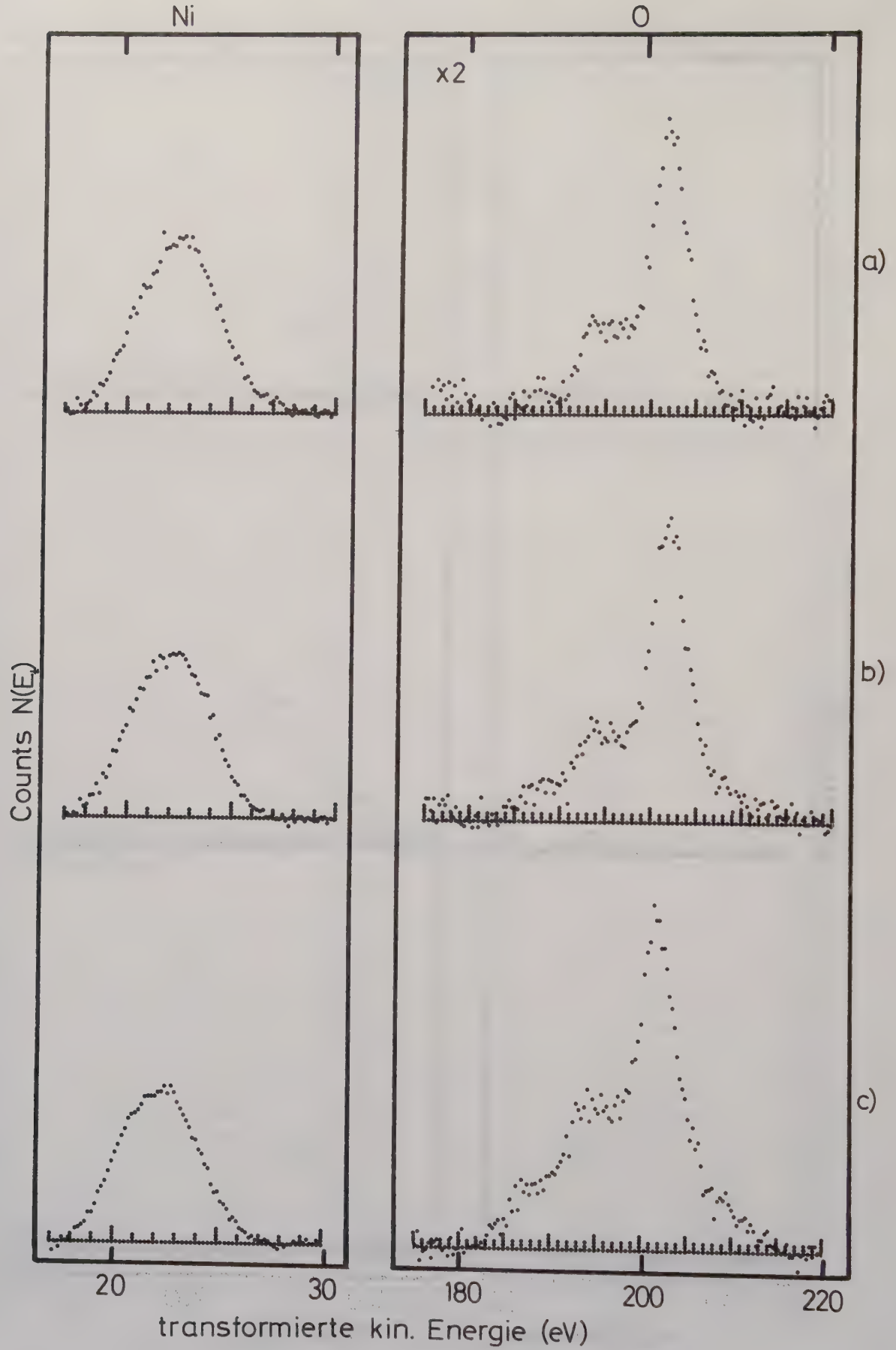


Abb.4.24 Untergrundkorrigierte Auger-Spektren von Ni ($M_{2,3}VV$) und O ($KL_{1,2}L_{1,2}$) für eine Begasung von 600L O als Funktion der transformierten kinetischen Energie (= kinetische Energie der Elektronen/ η_{exp} , Tabelle 4.1) mit a) am Pol, b) 3mm und c) 6mm Verschiebung des Kristalls entlang $[100]$.

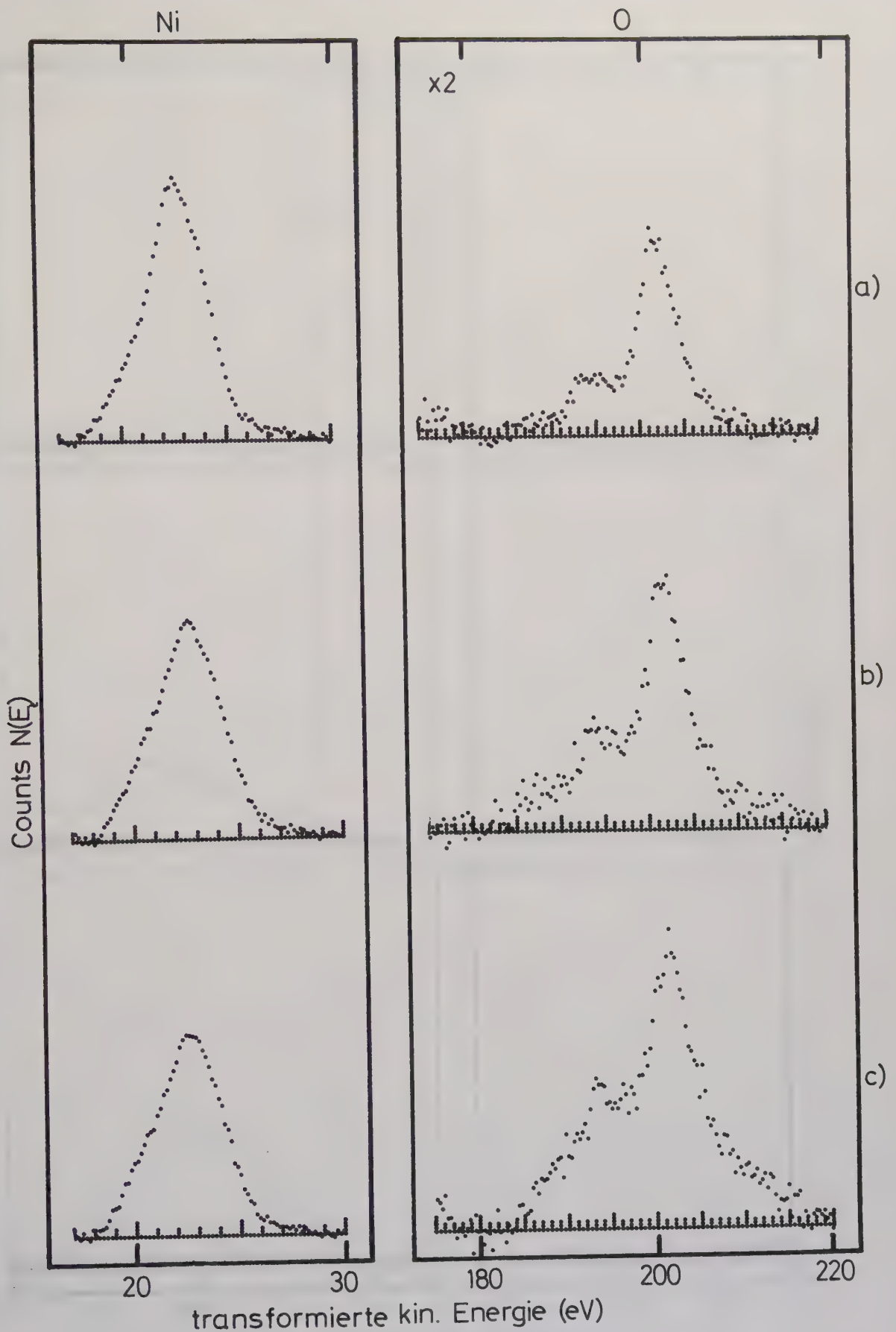


Abb.4.25 Untergrundkorrigierte Auger-Spektren von Ni ($M_{2,3}VV$) und O ($KL_{1,2}L_{1,2}$) für eine Begasung von 600L O, 5 Minuten erhitzt auf 600K, als Funktion der transformierten kinetischen Energie (= kinetische Energie der Elektronen/ η_{exp} , Tabelle 4.1) mit a) am Pol, b) 3mm und c) 6mm Verschiebung des Kristalls entlang $[100]$.

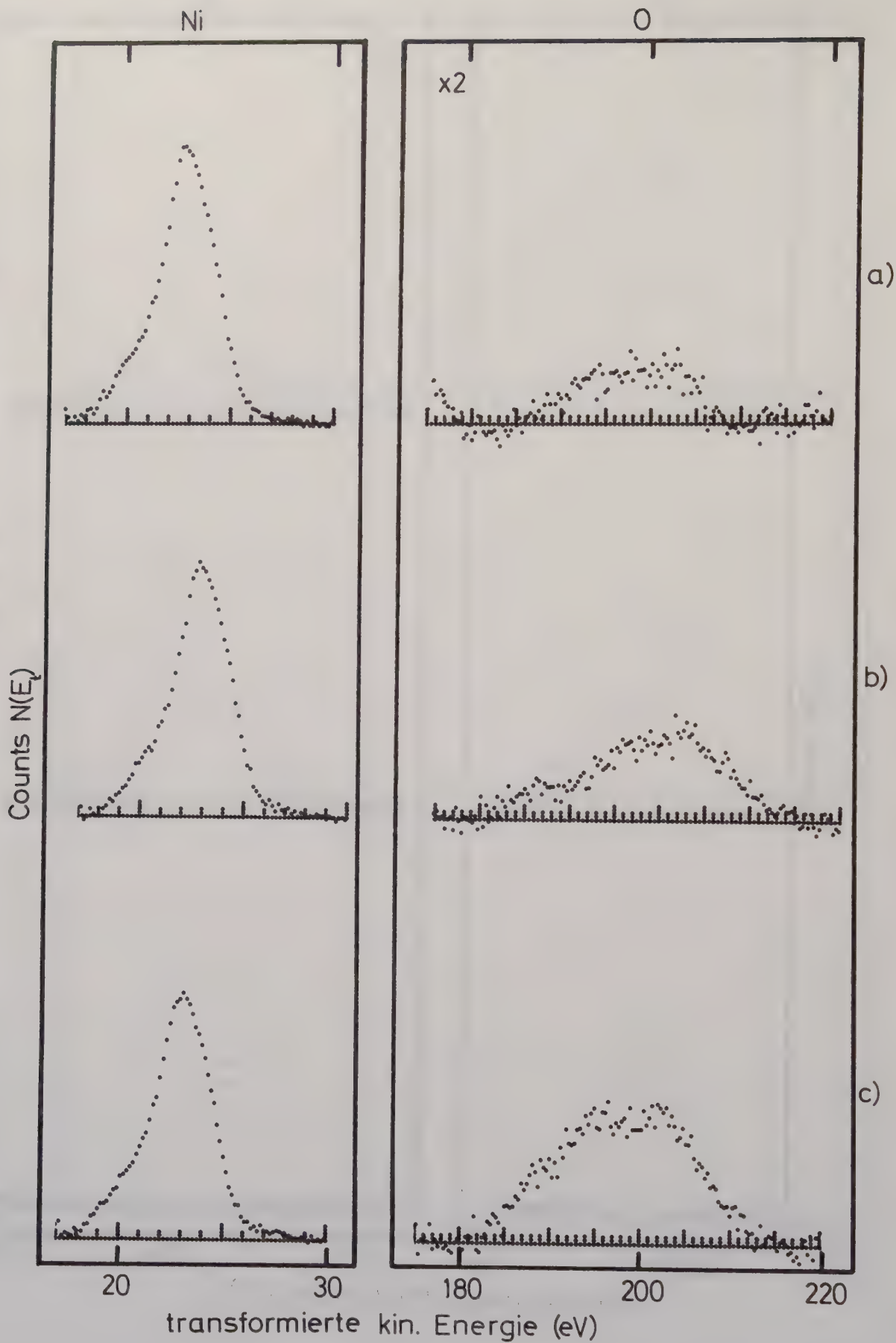


Abb.426 Untergrundkorrigierte Auger-Spektren von Ni ($M_{2,3}VV$) und O ($KL_{1,2}L_{1,2}$) für eine Begasung von 125L O als Funktion der transformierten kinetischen Energie (= kinetische Energie der Elektronen/ η_{exp} , Tabelle 4.1) mit a) am Pol, b) 3mm und c) 6mm Verschiebung des Kristalls entlang $[100]$.

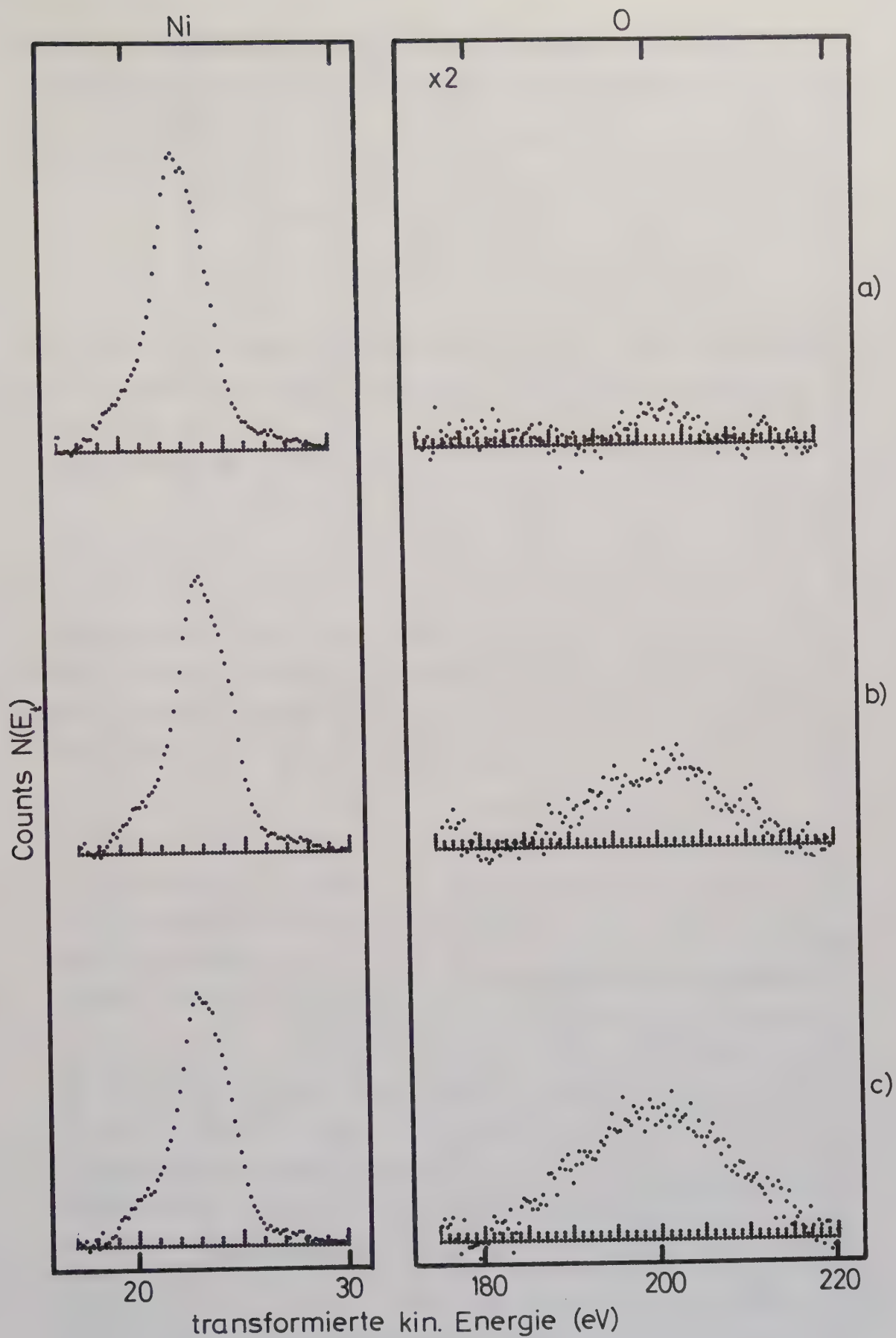


Abb.4.27 Untergrundkorrigierte Auger-Spektren von Ni ($M_{2,3}VV$) und O ($KL_{1,2}L_{1,2}$) für eine Begasung von 125L O, 5 Minuten erhitzt auf 600K, als Funktion der transformierten kinetischen Energie (= kinetische Energie der Elektronen/ η_{exp} , Tabelle 4.1) mit a) am Pol, b) 3mm und c) 6mm Verschiebung des Kristalls entlang $[100]$.

Um bei der Bestimmung der Auger-Intensität eventuelle Schwankungen der Intensität des Primärstrahles kompensieren zu können, wird das integrierte Auger-Spektrum

$$A_{xyz} = \int_{E_{t,1}}^{E_{t,2}} N(E_t) dE_t \quad \text{mit dem integrierten Untergrund} \quad U_{xyz} = \int_{E_{t,1}}^{E_{t,2}} G(E_t) dE_t \quad \text{gewichtet.}$$

Die erhaltenen untergrundgewichteten Auger-Intensitäten

$$F_{xyz} = A_{xyz} / U_{xyz}$$

von O und Ni sind in der Tab. 4.2 für die untersuchten Begasungen von 0L O - 600L O bei verschiedener Stufendichte wiedergegeben. Als Integrationsgrenzen werden beim Ni $E_{t,1} = 18\text{eV}$, $E_{t,2} = 27.5\text{eV}$ und beim O $E_{t,1} = 179\text{eV}$, $E_{t,2} = 215\text{eV}$ festgelegt und für alle Begasungen beibehalten. Da keine Kalibrierung für die Auger-Intensitäten möglich ist, wird die relative O-Auger-Intensität

$$O_{KLL} = F_{KLL} / F_{MVV}$$

als Maß für die O-Konzentration auf der Ni-Oberfläche benutzt. Die Abhängigkeit der O-Konzentration bei verschiedenen Begasungen von der Stufendichte wird besonders deutlich, wenn das Verhältnis $Q(x)$ aus der rel. O-Auger-Intensität bei einer Verschiebung x des Kristalls und der rel. O-Auger-Intensität am Pol gebildet wird

$$Q(x) = O_{KLL}(x) / O_{KLL}(\text{Pol}) .$$

Die Größen O_{KLL} und $Q(x)$ sind in der Tab. 4.2 aufgeführt. Das O-Verhältnis $Q(x)$ ist in der Abb. 4.28 graphisch dargestellt. Eine drastische Abhängigkeit der O-Konzentration von der Stufendichte zeigt sich für Begasungen um 115L O, während im Adsorptionsregime ($<60\text{L O}$), ebenso wie für höhere Begasungen ($>200\text{L O}$) keine besonders starken Abhängigkeiten zu messen sind.

In Arbeiten über die O-Adsorption auf den drei niederindizierten Ni-Ebenen (100), (110) und (111) wird für Begasungen um 100L O eine schnelle Wachstumsphase für NiO behauptet.^{52,53,54,60} Das entstehende NiO soll dabei in Kristalliten mit einer Dicke von 2-3 atomaren Ebenen gebildet werden. Dieser Initialprozeß des NiO-Wachstums muß nach den vorgestellten Ergebnissen besonders empfindlich von der Stufendichte abhängen. Außerdem müssen dabei die Stufenstrukturen der Art einer {014}-Ebene eine entscheidende Rolle spielen, denn der Entwicklung von NiO geht im gestuften Bereich der Oberfläche direkt die Facettierung voraus (siehe Abschnitt 4.1.2.2). Bevor jedoch diese Zusammenhänge im nächsten Kapitel bei der Entwicklung eines Modells der atomaren Vorgänge beim initialen NiO-Wachstum weiter diskutiert werden, soll im folgenden noch die Form der Auger-Spektren interpretiert werden.

Die gewählte Approximation für den Verlauf des Untergrundes in den Zählratenspektren

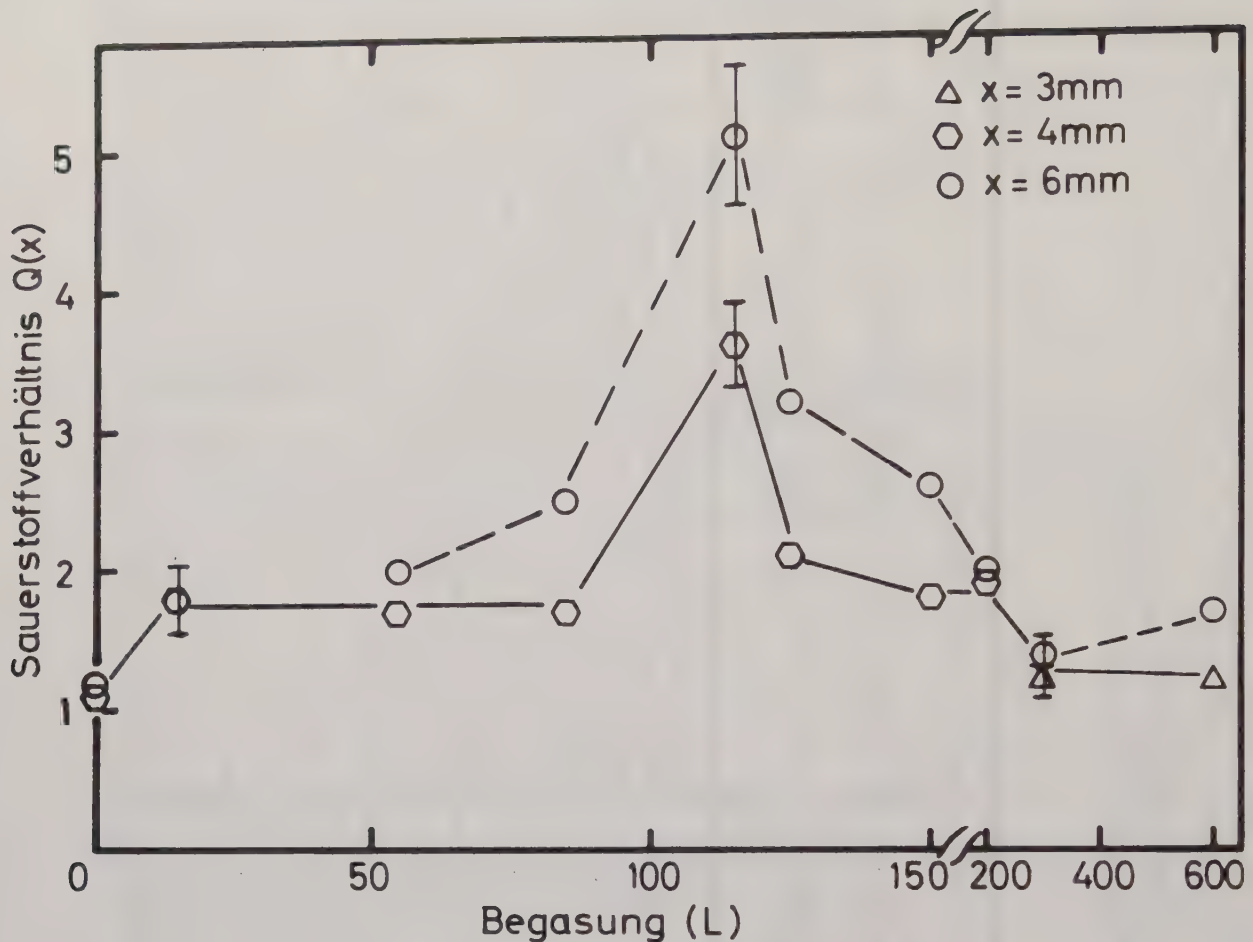


Abb.4.28 Abhängigkeit der O-Konzentration in Form des Verhältnisses $Q(x) = O_{\text{KLL}}(x)/O_{\text{KLL}}(\text{Pol})$ von der linearen Verschiebung x des Kristalls vom (001)-Pol bei verschiedenen Begasungen.

schließt eine detaillierte Peakformanalyse aus.⁵⁷ Doch kann die aus dN/dE -Spektren mit der "retarding field"-Methode⁷³ bei der NiO-Bildung auf niederindizierten Ni-Ebenen erhaltene Verbreiterung des Ni-Peaks klar identifiziert werden⁵⁹ (Abb.4.29). Horgan et al.^{59a} berichten von einer drastischen Ni-Peakformänderung im Bereich von 60L O bis zu einigen 100L O, wobei sich die Halbwertsbreite (FWHM) von 6eV auf 11eV erhöht. Als Maß für die FWHM dient dabei der Abstand der beiden Peaks im dN/dE -Auger-Spektrum. Nach Abb. 4.29 folgt aus den in dieser Arbeit analysierten Ni-Spektren der Abbn. 4.16 bis 4.27 am Pol eine Zunahme der transformierten FWHM_t um $\Delta\text{FWHM}_t = 1.7\text{eV}$ (entspricht einem $\Delta\text{FWHM} = 4.5\text{eV}$) bei der Erhöhung der Begasung von 60L O auf 300L O. Im gestuften Teil der Ni-Oberfläche findet die betragsmäßig gleiche Ni-Peakverbreiterung wesentlich schneller statt, nämlich zwischen 60L O und 150L O. Neben der O-Konzentration erweist sich auch die FWHM des Ni-Peaks während der initialen NiO-Wachstumsphase als von der Stufendichte stark abhängig. Diese Abhängigkeit verschwindet wieder bei Begasungen $>300\text{L O}$ (Abb. 4.29). Die Verbreiterung kann verstanden werden, wenn man den MVV-Auger-Übergang im reinen Ni mit dem im NiO vergleicht. Im NiO entstehen nach Weißmann

et al.⁷⁰ durch Hybridisierung der Ni 3s- und 3d-Bänder mit dem 2p-Orbital des O's ein p-, d- und s-Band, wobei das d-Band teilweise gefüllt und das s-Band leer ist (zwei 4s-Elektronen vom Ni füllen das O 2p-Orbital). Der MVV-Übergang zeigt damit im NiO zwei gleich intensive Linien, nämlich $M_{2,3}V_pV_p$ und $M_{2,3}V_dV_d$ mit den experimentellen Energien $E_p = 51.2\text{eV}$ und $E_d = 57.0\text{eV}$, verglichen mit $E_{Ni} = 55.7\text{eV}$. Daß die mit dem Beginn des NiO-Wachstums auf Ni während einiger 100L O stattfindende Verbreiterung von 4.5-5.0eV des Ni-Auger-Peaks nur etwa 80% der Differenz $E_d - E_p = 5.8\text{eV}$ beträgt, braucht nicht zu verwundern, da bei diesen Begasungen noch kein volumenhaftes NiO entstanden ist.

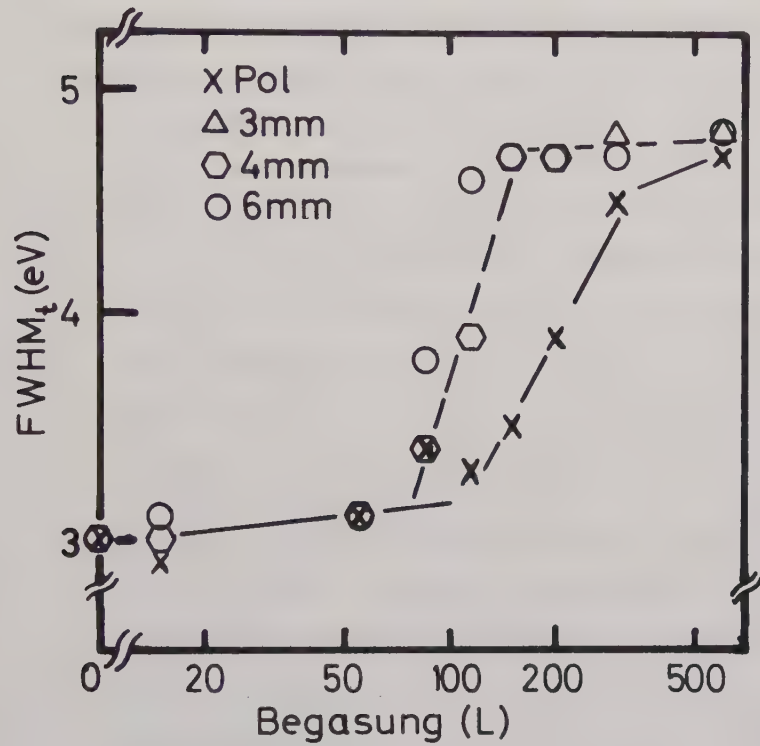


Abb.4.29 Halbwertsbreite $FWHM_t$ der Ni-Auger-Peaks in Abhängigkeit von der linearen Verschiebung x des Kristalls vom Pol bei verschiedenen Begasungen.

Wegen der gleich intensiven NiO-Übergänge sollte sich außerdem der Schwerpunkt des Ni-Peaks mit höheren Belegungen zu kleineren Energien verschieben. Bei Begasungen bis 1000L O werden Verschiebungen des Ni-Peakmaximums in dN/dE -Spektren von ca. 2.3eV (Horgan et al.^{59a}) bzw. von etwa 2.9eV (Benndorf et al.^{59b}) zu kleineren Energien hin gemessen im Vergleich mit der reinen Ni-Oberfläche. An den hier gezeigten Spektren läßt sich wegen des approximierten Untergrundes nur bedingt die Lage des Peakmaximums bestimmen. Während eine Verschiebung des Peakmaximums am Pol den Rahmen der Energieunschärfe von 1% des EM's nicht übersteigt, kann im Stufenbereich eine bei ca. 100L O beginnende und bei 600L O auf $\Delta E = 1.6\text{eV}$ angewachsene Verschiebung des Peakmaximums abgelesen werden.

Da sowohl die Verbreiterung des Ni-Auger-Peaks als auch die Verschiebung seines

Peakmaximums zu niedrigeren Energien mit zunehmender Stufendichte begünstigt werden, unterstützen auch die Veränderungen der Ni-Peakform die aus der stufenabhängigen O-Konzentration gefundene Bedeutung der Stufen beim initialen NiO-Wachstum.

Beim O verändern sich dagegen die Halbwertsbreite und die Lage des Peakmaximums während des Begasungszyklus mit aufeinanderfolgenden kleinen O-Angeboten nicht. Auch Horgan et al.^{59a} und Benndorf et al.^{59b} berichten keine Verbreiterung des O-Auger-Peaks bei ihren Experimenten; aber sie finden O-Peakverschiebungen von etwa $1.5\text{eV} \pm 0.3\text{eV}$ zu niedrigeren Energien.

Die Auger-Spektren sind für eine gegebene Begasung auch nach Stunden nahezu innerhalb der Fehlergrenzen reproduzierbar. Weiter ergibt sich die O-Konzentration bei verschiedenen Stufendichten als unabhängig davon, ob die Begasung durch mehrere aufeinanderfolgende Teilbegasungen oder in Form eines nicht unterbrochenen einzigen Prozesses durchgeführt wird. So fügen sich die $Q(x)$ -Werte der ohne Unterbrechung erzeugten Begasung von 125L O ohne Diskrepanz ein in den Verlauf der $Q(x)$ -Werte des Begasungszyklus 0L O bis 600L O der Tab. 4.2.

Bei den aufeinanderfolgenden Teilbegasungen des Begasungszyklus beträgt der O-Druck bei den Belegungen am Anfang des Zyklus $1.5 \cdot 10^{-6}\text{Pa}$ und erreicht am Ende des Zyklus bei der letzten Belegung von 300L O auf 600L O $1.5 \cdot 10^{-5}\text{Pa}$. Die ohne Unterbrechungen erzeugte 125L-Begasung wird dagegen von Anbeginn mit einem O-Druck von $1.5 \cdot 10^{-5}\text{Pa}$ durchgeführt. Das bei dieser Belegung gemessene O-Auger-Signal zeigt eine im Vergleich zu den O-Signalen des Begasungszyklus starke Linienverbreiterung. Das Ni-Signal der 125L-Begasung erweist sich etwas schmaler als die Ni-Signale ähnlicher Belegungen im Begasungszyklus. Die Anpassung der 125L-Spektren gestaltet sich auch schwieriger; es werden deutlich schlechtere G -Werte als beim Begasungszyklus erhalten. Anscheinend hat sich der Sekundärelektronenhintergrund in einer für die Anpaßprozedur ungünstigen Weise verändert. Möglicherweise bewirkt der vom Beginn der Begasung an relativ hohe O-Druck eine verstärkte Unordnung auf der Oberfläche im Vergleich zu bei niedrigeren O-Drücken aufeinanderfolgenden Teilbegasungen. Die approximative Untergrundform kann dann leicht zu Peakformveränderungen führen, so daß ein Vergleich der Peakform bei unterschiedlichen Begasungsarten nicht mehr statthaft ist. Dagegen sollte die Peakfläche nach Sickafus⁵⁷ kaum beeinflusst werden, was sich auch bestätigt. Die Fehler der Flächenberechnung der Auger-Peaks betragen beim O für $F_{KLL} \approx 0.0020$ etwa $\pm 12\%$ und verringern sich bis $F_{KLL} \approx 0.0150$ auf etwa $\pm 3.5\%$; beim Ni gelten für die F_{MVV} -Werte durchweg etwa $\pm 3\%$. Nach dem Gesetz der Fehlerfortpflanzung schätzt man daraus die Fehlerbalken der Abb. 4.28 ab.

Beim Erhitzen der O-Schicht auf 600K zeigt sich eine Abhängigkeit des Ergebnisses

von der Höhe der Begasung. Bei 125L O registriert man am Pol eine starke Abnahme der rel. O-Auger-Intensität $O_{KLL}(\text{Pol})$, während bei hoher Stufendichte eine geringe Zunahme der relativen O-Auger-Intensität $O_{KLL}(6\text{mm})$ gemessen wird. Bei 600L O wird für alle Stufendichten eine Abnahme der relativen O-Auger-Intensität registriert, die am Pol am größten ausfällt (Tab. 4.2). Die Verringerung der O-Menge bei geringen Stufendichten kann durch Desorption von zwischen den NiO-Kristalliten adsorbiertem O verstanden werden^{54a}, denn bei geringen Stufendichten wird wegen der bei geringen Begasungen in kleinerer Anzahl entstehenden NiO-Kristallite ein kleinerer Teil der Ni-Oberfläche mit NiO bedeckt sein und die deswegen begünstigte Desorption von adsorbiertem O eine stärkere Abnahme der relativen O-Auger-Intensität hervorrufen (125L am Pol) als bei höheren Begasungen (600L am Pol). Bei großen Stufendichten und hohen Begasungen ergibt sich wegen der weitgehend mit NiO-Kristalliten bedeckten Kristalloberfläche nur ein geringer Desorptionseffekt (600L bei 6mm). Die beobachtete Zunahme der relativen O-Auger-Intensität bei 125L O und hohen Stufendichten sollte verstehbar sein durch den temperaturinduzierten Einbau weiterer O-Atome in die bei den hohen Stufendichten in großer Anzahl entstehenden kleinen (geringe Begasung) NiO-Keime.

5 DISKUSSION

5.1 DIE STRUKTUR DER O-ADSORPTIONSSCHICHT

Am (001)-Pol der Ni-Oberfläche besteht die O-Adsorptionsschicht für die beiden Strukturen (I) und (II) aus Antiphasen- und Inphasen-Domänen (siehe Abschnitt 4.1.2.1). Die Gegenphasestreuung der Antiphasen-Domänen führt jedoch nur zu einer Verbreiterung der halbzahligen O-Reflexe, während die ganzzahligen Substratreflexe bei beiden Strukturen in allen Ordnungen scharf bleiben. Dies ist in Übereinstimmung mit früheren Resultaten^{72,76} nur mit der Adsorption der O-Atome in der "hollow site"-Position zu vereinbaren. "bridge"- und "pseudo bridge"⁴⁹-Position führen bei der optischen Simulation nämlich zu unscharfen Substratreflexen.⁴⁸ Als Abstand des O-Atoms zur obersten Ni-Atomlage wird in der Literatur mittlerweile ein Wert von $0.8\text{\AA}$ bis $0.9\text{\AA}$ allgemein akzeptiert.^{49,72,76} Besonders kleine Domänen entwickelt die Struktur (I), die, gemessen an der Unschärfe ihre LEED-Reflexe, bei 300K einen Durchmesser von ca. $15\text{\AA}$ erreichen und sich auch beim Erhitzen auf 573K kaum vergrößern. Dagegen zeigt die Struktur (II) ca. $40\text{\AA}$ durchmessende Domänen, die ihre Größe beim Erhitzen etwa verdoppeln.

Im gestuften Bereich der Kristalloberfläche kann bei Verschiebungen des Kristalls vom (001)-Pol von $x \approx 1.0\text{mm}$ nie eine Koexistenz der Struktur (I) mit der Struktur (II) beobachtet werden. Diese Tatsache sollte aber mit der im gestuften Bereich der Oberfläche auftretenden Facettierung (siehe Abschnitt 4.1.2.2) erklärbar sein, weil bei dieser völligen Umstrukturierung der Oberfläche die Domänen der Struktur (I) während der ablaufenden Diffusionsvorgänge vollständig aufgelöst werden können. Da aber die Struktur (I) schon bei $\approx 3\text{L O}$ auch bei kleinen Stufendichten ($x \approx 1.0\text{mm}$) nicht mehr beobachtet wird, eine Facettierung im LEED-Bild eindeutig aber erst ab ca. 6L O bei höheren Stufendichten ($x \approx 6.0\text{mm}$) erkannt werden kann, könnte das Nichtauftreten der Struktur (I) im gestuften Bereich für Begasungen von ca. 3L O bis 6L O ein Indikator dafür sein, daß eine stufeninduzierte Veränderung der O-Adsorptionsschicht zu einer oxidischen Phase erfolgt, wie sie von Upton und Goddard⁷⁹ aufgrund von Rechnungen für die Struktur (II) auf Ni(001) vorgeschlagen worden ist. Jüngste Untersuchungen von Rieder⁷⁶ ergeben aber keinerlei Hinweise für eine solche oxidische Phase auf Ni(001). In dieser oxidischen Phase sollte das O-Atom nur noch $0.26\text{\AA}$ über der äußersten Ni-Atomlage liegen.⁷⁹ Um den oxidischen Charakter der Adsorptionsstruktur zu erzeugen, muß ein Ladungstransfer vom Ni zum O stattfinden. Für die Radien der Ni- und O-Atome in dieser oxidischen Phase auf Ni(001) wären nach Rieder⁷⁶ $r_{\text{O}} = 1.04\text{\AA}$ und $r_{\text{Ni}} = 0.75\text{\AA}$ zu erwarten, wodurch keine Aufweitung des Ni-fcc-Gitters erfolgt.

In einem kürzlich erschienenen Artikel berichten nun Daiser und Wandelt⁷⁷ von "step sites" für auf gestuften Pt(111)-Oberflächen adsorbierten O und äußern in diesem Zusammenhang die Vermutung, daß in diesen "step sites" ein

verstärkter Ladungstransfer vom Metall zum O stattfindet. Da nun wegen der kleinen Terrassenweiten $w_{014} = 7.04 \text{ \AA}$ der 014 -Stufenstrukturen der facettierten Ni-Oberfläche alle dortigen O-Adsorptionsplätze mehr oder weniger "step site"-Charakter haben werden, sollten im Bereich der $\{014\}$ -Facetten günstige Bedingungen für den nötigen Ladungstransfer vom Ni zum O für die Entwicklung einer oxidischen Phase bestehen. Die in einer 4-5fach Koordination in den "hollow site"-Positionen auf den Terrassen der 014 -Stufen schon teilweise in die oberste Ni-Atomlage inkorporierten O-Atome mit ionischem Charakter erfahren damit eine chemische Umgebung, die der im NiO, das im NaCl-Typ kristallisiert, sehr nahekommt. Aus dieser oxidischen Phase könnte sich, wie im nächsten Abschnitt dargelegt, sehr leicht NiO bilden.

5.2 DAS STUFENINDUZIERTES NiO-WACHSTUM

Epitaktisch auf der Kristalloberfläche gewachsenes NiO kann ab ca. 60L O nachgewiesen werden. Die sehr diffusen und schwachen NiO-Reflexe deuten auf sehr kleine NiO-Kristallite hin. Für Begasungen um 100L O wird mit AES eine drastische Abhängigkeit der O-Konzentration von der Stufendichte gemessen. Aus der Abhängigkeit der O-Konzentration von der Stufendichte folgt, daß die Anzahl der noch sehr kleinen NiO-Kristallite mit der Stufendichte, d.h. mit der Größe der $\{014\}$ -Facetten, stark zunimmt. Weshalb nun gerade die Stufenstruktur einer $\{014\}$ -Ebene die Bildung von NiO derartig stark begünstigt, erläutert das folgende atomare Modell zur Entwicklung von NiO-Kristalliten.

Wie alle Stufenstrukturen mit Stufenkanten parallel zu $\langle 100 \rangle$ -Richtungen, zeichnen sich auch die 014 -Stufen dadurch aus, daß die Atome an den Stufenkanten sehr "frei stehen", d.h. eine kleine Koordinationszahl haben, und damit ziemlich beweglich sind.³⁴ Einen Ausschnitt der (014) -Ebene mit einem dieser Stufenatome schraffiert dargestellt zeigt Abb. 5.1a. Eine nur mäßige Verzerrung des Ni-Kristallgitters erlaubt das Eindringen von adsorbiertem O in das Ni-Gitter an diesen charakteristischen Stellen und damit das Initiieren eines NiO-Keimes. Das Vorliegen einer oxidischen O-Phase auf den $\{014\}$ -Facetten sollte diesen Initialprozeß weiter erleichtern.

Anhand der Abbn. 5.1b und 5.2 soll die Entwicklung des gebildeten NiO-Keimes zu einem ausgedehnten NiO-Kristalliten erklärt werden. Da im NiO die beiden Elemente in Form ihrer Ionen Ni^{2+} und O^{2-} vorliegen, werden in den Abbn. die entsprechenden Ionenradien $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$ und $r_{\text{O}^{2-}} = 1.40 \text{ \AA}$ ^{51,71} benutzt. Die sich damit für das im NaCl-Typ kristallisierende NiO ergebende Gitterkonstante beträgt $4.22 \text{ \AA}$ in guter Übereinstimmung mit $a_{\text{O,NiO}} = 4.19 \text{ \AA}$ nach⁵¹. Unter diesen Annahmen berühren sich die Elektronenhüllen der Ionen Ni^{2+} und O^{2-} gerade. Die gleiche Annahme sich berührender Atomhüllen ergibt für den Radius der Ni-Atome im Ni-fcc-Gitter mit $a_{\text{O,Ni}} = 3.52 \text{ \AA}$ ⁵¹ ein $r_{\text{Ni}} = 1.24 \text{ \AA}$ in Übereinstimmung mit

dem atomaren Radius $r_{\text{Ni}} = 1.24\text{\AA}$ nach ⁷¹. Andere Ni- und O-Radien werden von Rieder⁷⁶ nach Fumi und Tosi⁸⁰ für die NiO(001)-Ebene zitiert, und zwar $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.83\text{\AA}$ und $r_{\text{O}^{2-}} = 1.26\text{\AA}$, was eine NiO-Gitterkonstante von $4.18\text{\AA}$ ergibt. Die Abweichungen von den reinen Ionenradien nach ^{51,71} können durch einen unterschiedlichen Ladungstransfer vom Ni zum O an der Oberfläche und im Volumen des NiO's zustandekommen.⁸¹ Für die Darstellung der Abb. 5.1b und 5.2 ist dieser Unterschied jedoch ohne Belang, da in beiden Fällen die NiO-Gitterkonstante gut wiedergegeben wird. In den Zeichnungen sind die den Volumenbedingungen des NiO's angemesseneren reinen Ionenradien benutzt worden.

Die Kreuze in den Abb. 5.1b und 5.2 markieren die ursprüngliche Lage der Ni-Atome in der obersten Atomlage der (014)-Ebene. Die Pfeile deuten die notwendigen Verschiebungen der Ni-Atome von den Metallgitter-Plätzen zu den NiO-Gitterplätzen an. In der Abb. 5.1b sind die obersten Atome der Hälfte eines NiO-Kristalliten (dicke Linien) bzw. der Ni(014)-Ebene (dünne Linien) dargestellt. In dieser Aufsicht werden der Übersichtlichkeit halber nur die Verschiebungen der obersten Ni-Atome der (014)-Ebene (Abb. 5.1a) im Bereich des NiO-Kristalliten eingezeichnet. Gestrichelte Pfeile markieren Ni-Atome, die beim Einbau in den NiO-Kristalliten tiefer in das Ni-Gitter verschoben werden; durchgezogene Pfeile markieren Ni-Atome, die in die oberste Ebene des NiO-Kristalliten wandern; ausgefüllte Kreise markieren schließlich Ni-Atome, die völlig von ihren Plätzen auf der Ni(014)-Ebene verdrängt und an anderen Stellen des NiO-Kristalliten eingebaut werden. Die Abb. 5.2 illustriert die Verhältnisse im Bereich des NiO-Kristalliten senkrecht zur Ni(001)-Ebene entlang der Symmetrielinie des NiO-Kristalliten nach Abb. 5.1b. Die gestrichelte Linie zeigt die ursprüngliche Ni(014)-Ebene. Die Pfeile bedeuten wieder die Verschiebungen der Ni-Atome wie in Abb. 5.1b. Die Terrassen der entstehenden gestuften NiO-Oberfläche bestehen aus (001)-Ebenen des NiO's, die gegen die Ni(001)-Ebene um ca. 2° geneigt sind (siehe Abschnitt 4.1.3).

Der Prozeß der NiO-Bildung möge bei einem schraffiert dargestellten Stufenatom der Ni(014)-Ebene beginnen. Relativ kurze Verschiebungspfeile für die Ni-Atome der (014)-Ebene in der unmittelbaren Umgebung dieser NiO-Keimstelle signalisieren, daß nur geringe Veränderungen des Ni-fcc-Gitters nötig sind, um die NiO-Bindungsverhältnisse in einem NiO-Keim über ca. zwei Terrassenweiten w_{014} zu etablieren. Die im Vergleich zur Ni(001)-Ebene größere Beweglichkeit der Stufenatome erleichtert diese Veränderungen wesentlich. Das weitere Wachstum des NiO-Keimes wird durch die geometrische Gestalt der 014-Stufenstruktur besonders begünstigt. Keine andere Terrassenweite von Stufenstrukturen unterstützt die Anpassung der NiO-Gitterkonstanten an die des Ni-Gitters in diesem besonderen Maße. Die geometrische Gestalt der 014-Stufen und die geringe Neigung der NiO(001)-Ebene gegen die Ni(001)-Ebene schaffen somit ideale Wachstumsbedingungen für das NiO. Je weiter das Wachstum des NiO-Kristalliten vom Keimplatz weggeführt, desto größer

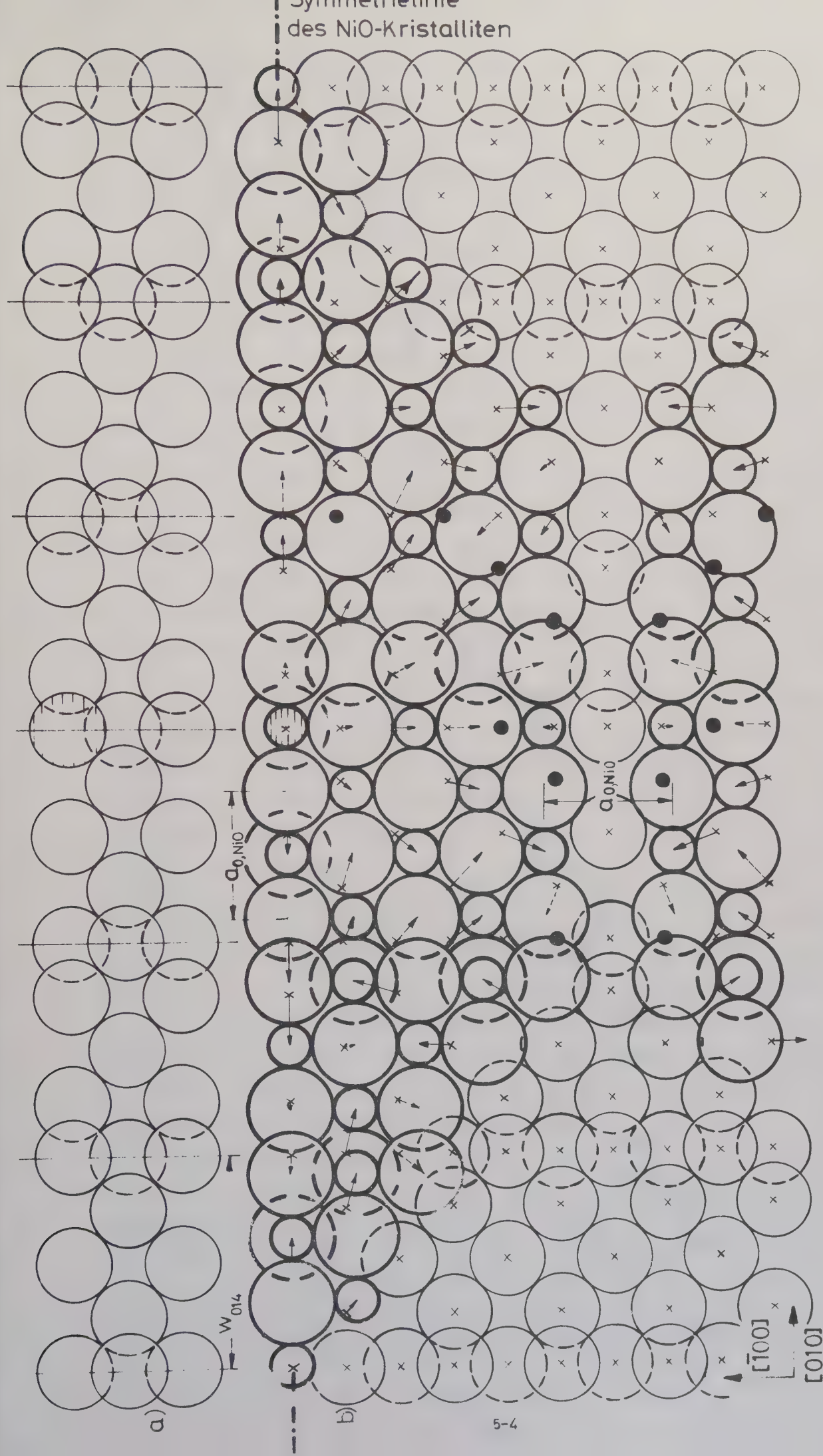


Abb. 5.1 a) Ausschnitt der Ni(014)-Ebene mit der Terrassenweite w_{014} . Ein Stufenatom ist schraffiert. b) Aufsicht eines zur Hälfte dargestellten NiO-Kristalliten (Atome in dicken Linien) auf der Ni(014)-Ebene (Atome in dünnen Linien) (Erläuterung siehe Text). Der NiO-Kristallit wächst vom schraffierten Atom aus-

gehend. Die Kreuze markieren die ursprüngliche Lage der Ni-Atome in der (014)-Ebene, die Pfeile zeigen ihre beim Einbau in den NiO-Kristalliten notwendigen Verschiebungen. Die Punkte markieren Ni-Atome, die völlig von der (014)-Ebene abgelöst und in den wachsenden NiO-Kristalliten eingebaut werden.

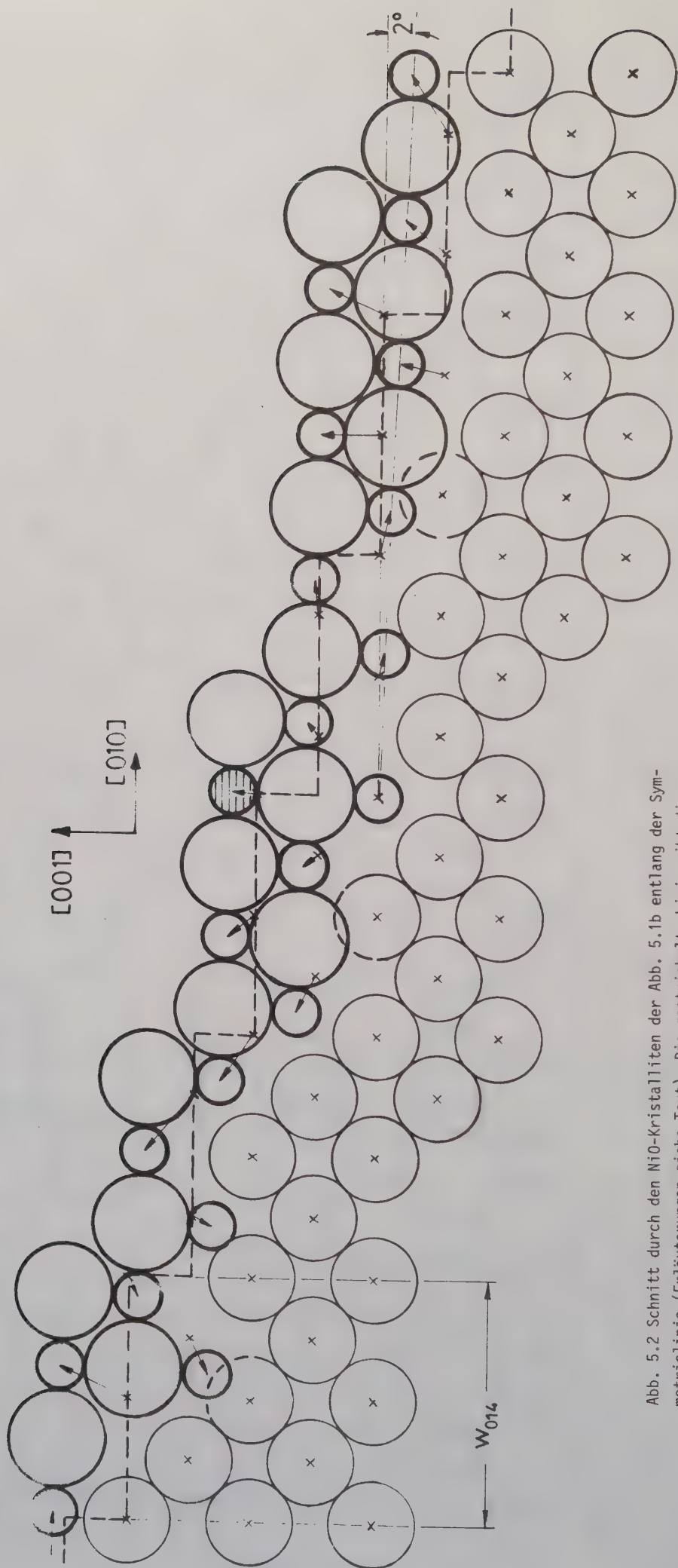


Abb. 5.2 Schnitt durch den NiO-Kristalliten der Abb. 5.1b entlang der Symmetrielinie (Erläuterungen siehe Text). Die gestrichelte Linie gibt die ursprüngliche Ni(014)-Ebene wieder. Symbole wie in Abb. 5.1b. Die NiO(001)-Ebene ist um ca. 2° gegen die Ni(001)-Ebene geneigt.

werden schließlich die notwendigen Verschiebungen der Ni-Atome der (014)-Ebene. Vor allem in $[100]$ -Richtung sind nach ca. zwei Ni-Gitterkonstanten sehr komplizierte Verhältnisse erreicht, die auch die vollständige Ablösung einer ganzen Reihe von Ni-Atomen erfordern. Ein Weiterwachsen des NiO-Kristalliten kann dann nur noch mit einer so tiefgreifenden Veränderung der Ni(014)-Ebene erfolgen, daß deren Diskussion auf atomarer Ebene unmöglich wird.

Die Anpassung der Gitterkonstanten des NiO-Kristalliten an die des Ni-Gitters wird in $[010]$ -Richtung nach jeweils drei Terrassenweiten w_{014} erreicht. In der $[100]$ -Richtung können sich zwei benachbarte NiO-Kristallite bis auf eine NiO-Gitterkonstante nähern, so daß bei weiterem Wachstum in $[100]$ -Richtung solcherart benachbarte NiO-Kristallite ohne besondere Verzerrungen des NiO-Gitters zusammenwachsen können. In diesem Stadium sollte dann auch ein weiteres Wachstum des NiO's in das Innere des Ni-Gitters erfolgen.

Mit diesem Modell können die beiden unterschiedlich schnellen Oxydationsphasen der Ni-Oberfläche verstanden werden.^{53,59,60} Die schnelle Phase vom Beginn des NiO-Nachweises um 60L O bis zu einigen 100L O als Aufbau von NiO-Kristalliten nach Abb. 5.1b und Abb. 5.2 mit einer Kristallitgröße von ca. $20\text{\AA}$ in $[100]$ -Richtung und ca. $40\text{\AA}$ in $[010]$ -Richtung. Diese Kristallitgröße steht im Einklang mit der im Vergleich zu den Ni-Reflexen geringen Schärfe der NiO-Reflexe der LEED-Bilder. Auch die sich für die Dicke des NiO-Kristalliten ergebenden 2-3 atomaren Ebenen stimmt mit den Literaturwerten nach ^{53,59,60} überein, denn über jedem Ni-Ion des NiO-Kristalliten nach den Abbn. 5.1b und 5.2 sollte noch ein aus der Gasphase stammendes O-Ion sitzen, das der Übersichtlichkeit halber nicht mitgezeichnet worden ist. Das an dieses Entwicklungsstadium der NiO-Kristallite anschließende allmähliche Zusammenwachsen der NiO-Kristallite kann mit der langsamen Dickenwachstumsphase des NiO's identifiziert werden. Diese langsame Oxydationsphase der Ni-Oberfläche bei höheren Begasungen wird besonders durch erhöhte Temperaturen gefördert,^{53,59,60} weil damit die erwähnte starke Veränderung der Ni-Oberfläche verbunden ist. Die zustandekommende Größe der NiO-Kristallite erscheint damit im Bilde dieses Modells in einer wenngleich noch recht qualitativen Darstellung begrenzt durch das Ausmaß der notwendigen Verschiebungen der Ni-Atome in der Ni-Oberfläche. Je tiefgreifender diese Veränderungen der Ni-Oberfläche werden, desto höhere O-Partialdrücke bzw. Temperaturen sind notwendig, um ein weiteres Kristallitwachstum zu ermöglichen.

Die mit des AES-Messungen festgestellte enorme Abhängigkeit der O-Menge von der Stufendichte bei Begasungen um 100L O kann somit direkt als Abbild der mit zunehmender Stufendichte anwachsenden Anzahl von NiO-Keimplätzen auf den $\{014\}$ -Facetten interpretiert werden. Diese große Dichte von NiO-Keimplätzen führt bei der Initiierung des NiO-Wachstums zur Bildung einer großen Anzahl von NiO-Keimen, so daß im Stufenbereich wesentlich mehr O aufgenommen werden kann als am (001)-Pol der Ni-Oberfläche; denn die O-Dichte im mehrlagigen NiO ist beträcht-

lich höher als in der O-Adsorptionsschicht der Struktur (II). Wegen der im Stufenbereich sehr dicht beieinander liegenden NiO-Keimplätzen blockieren sich die entstehenden NiO-Keime beim Wachsen sehr schnell gegenseitig, so daß die weitere schnelle Aufnahme von O gebremst wird. Nachdem also die katalytische Wirkung der 014-Stufenstrukturen bei der Aufnahme von O in das Ni-Gitter durch Aufbrauchen der 014-Keimplätze zum Erliegen kommt, ergibt sich eine allmähliche Egalisierung der O-Konzentration auf der gesamten Ni-Oberfläche. Die Kristalloberfläche zeigt nach Begasungen bei 300K wegen der regellos entstandenen kleinen NiO-Keime eine sich im LEED-Bild manifestierende große Unordnung. Durch Erhitzen des Kristalls auf ca. 573K wird durch Verschmelzen benachbarter NiO-Keime zu NiO-Kristalliten der oben vorgeschlagenen Größe eine wesentlich geordnetere Kristalloberfläche geschaffen. Die LEED-Bilder zeigen dann für Begasungen $\geq 300\text{L O}$ wieder Reflexe einer von der Struktur (II) bedeckten Ni-Oberfläche, die wegen der großen Unordnung auf der Oberfläche vor dem Erhitzen nicht zu beobachten waren. Das Verschmelzen der NiO-Keime zu NiO-Kristalliten ergibt bei diesen Begasungen nach dem Erhitzen somit noch keinen geschlossenen NiO-Film. Ein solcher entsteht erst bei Begasungen von 20000L O bei 673K.

6 ZUSAMMENFASSUNG

Die reine kugelförmig gekrümmte Kristalloberfläche ($R=61.5\text{mm}$) zeigt eine auch bei erhöhten Temperaturen stabile Stufenstruktur. Die Terrassenweite w der Stufen nimmt mit steigender Neigung der Vicinalebene gegen die $\text{Ni}(001)$ -Ebene kontinuierlich ab.

Die (2×2) -O- und $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O-Struktur auf $\text{Ni}(001)$ sind aus Antiphasen-Domänen aufgebaut, deren Durchmesser ca. $15\text{\AA}$ bzw. $40\text{\AA}$ beträgt. Als Adsorptionsplatz des O's kann für beide Adsorptionsstrukturen in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten die "hollow site"-Position begründet werden. Die kürzlich für die $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O-Struktur vorgeschlagene "pseudo bridge"-Position kann ausgeschlossen werden.

Im gestuften Oberflächenbereich wird die anfänglich vorhandene (2×2) -O-Struktur mit der Entwicklung der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O-Struktur vollständig in letztere umgewandelt, d.h. es gibt keine Koexistenz beider Strukturen. Die Stufenstruktur der reinen Oberfläche erweist sich in Gegenwart von O als nicht stabil. Vielmehr findet mit zunehmender Begasung eine bei hohen Stufendichten beginnende und schließlich die gesamte gestufte Oberfläche erfassende Umstrukturierung in $\{014\}$ - und (001) -Facetten statt. Bei Temperaturen um 573K wird die vollständig Facettierung der gestuften Oberfläche schon ab ca. 2L O beobachtet.

Die Facettierung könnte verknüpft sein mit dem Auftreten einer oxidischen O-Phase im Bereich der $\{014\}$ -Facetten, wie sie von Upton und Goddard⁷⁹ für die $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O-Struktur auf $\text{Ni}(001)$ vorgeschlagen worden ist. Die O-Atome sitzen in dieser Phase auf den 014-Terrassen in den "hollow site"-Positionen der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O-Struktur ca. $0.26\text{\AA}$ über der obersten Ni-Atomlage und zeigen wegen eines verstärkten Ladungstransfers vom Ni zum O einen partiellen Ionencharakter. Die Atomradien sollten sich nach Rieder⁷⁶ auf $\text{Ni}(001)$ zu $r_{\text{O}} = 1.04\text{\AA}$ und $r_{\text{Ni}} = 0.75\text{\AA}$ ergeben. Weil die elektronische Umgebung der Ni- bzw. O-Atome in der oxidischen Phase der Situation in NiO sehr nahekommt, kann diese Phase als Zwischenstufe beim Übergang von der Adsorption zum NiO betrachtet werden.

Ab ca. 60L O wird auf der Ni-Oberfläche epitaktisch wachsendes NiO nachgewiesen. Während der initialen Wachstumsphase des NiO 's (um 100L O) läßt sich eine drastische Abhängigkeit der mit AES gemessenen O-Konzentration und der Halbwertsbreite des $\text{Ni-M}_{2,3}\text{VV}$ -Auger-Überganges von der Stufendichte, die proportional der Verschiebung des Kristalls vom (001) -Pol ist, feststellen. Diese Abhängigkeit kann korreliert werden mit der Anzahl der 014-Stufen, die als Folge der Facettierung zustandekommen und deren Anzahl mit der Stufendichte zunimmt. Die 014-Stufen werden als besonders wirksame Keimstellen für die Bildung von NiO -Keimen von ca. $15\text{\AA}$ Durchmesser identifiziert. Aufgrund ihrer geometrischen Struktur gestalten sie die Anpassung der NiO -Gitterkonstanten von $a_{0,\text{NiO}} = 4.19\text{\AA}$ an die des

Ni-Gitters von $a_{0,\text{Ni}} = 3.52\text{\AA}$ besonders günstig. Die NiO(001)-Ebenen der entstehenden NiO-Keime sind im gestuften Oberflächenbereich um ca. 2° gegen die Ni(001)-Ebene geneigt. Im Bereich des (001)-Poles der Ni-Oberfläche verläuft die Bildung der NiO-Keime wesentlich langsamer und die NiO(001)-Ebene ist parallel zur Ni(001)-Ebene.

Bei weiterem O-Angebot ($\geq 200\text{L O}$) verschwindet wegen der gegenseitigen Blockierung der sehr zahlreich gewordenen NiO-Keime die katalytische Wirkung der 014-Stufen bei der Initiierung der NiO-Keime. Damit wird die O-Aufnahme im Stufenbereich stark gebremst. Auf der gesamten Ni-Oberfläche geschieht dann ein durch erhöhte Temperaturen begünstigtes Wachsen und Verschmelzen der NiO-Keime zu 2-3 Atomlagen dicken NiO-Kristalliten. Ihre Größe ergibt sich nach einer Begasung von 600L O und kurzzeitigem Erhitzen auf 600K zu etwa $20 \times 40\text{\AA}^2$. Zwischen den NiO-Kristalliten existiert die mit der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O-Struktur bedeckte (Pol) bzw. facettierte (Stufenbereich) Ni-Oberfläche. Erst bei Begasungen von 20000L O bei 673K ergibt sich eine zusammenhängende mehr als 3 Atomlagen dicke NiO-Schicht durch das Zusammenwachsen der verschiedenen NiO-Kristallite.

7 LITERATURVERZEICHNIS

- 1 W.P. Ellis, R.L. Schwoebel; Surf. Sci. 11 (1968) 82
- 2 M. Henzler; Surf. Sci. 19 (1970) 159
- 3 E. Menzel et al.; Surf. Sci. 8 (1967) 217 und 223
- 4 W. Berndt; Z. f. Naturforschg. 22a (1967) 1655
- 5 B. Lang, R.W. Joyner, G.A. Somorjai; Surf. Sci. 30 (1972) 454
- 6 H.W. Thapliyal, J.M. Blakely; J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 600
- 7 K. Besocke, S. Berger; Vakuum-Technik 27 (1977)
- 8 N. Kasupke, M. Henzler; Surf. Sci. 92 (1980) 407
- 9 J.L. Gland, V.N. Korchak; Surf. Sci. 75 (1978) 733
- 10 Th.E. Madey; Surf. Sci. 94 (1980) 483
- 11 K. Wandelt, J. Hulse, J. Küppers; Surf. Sci. 104 (1981) 212
- 12 D.W. Blakely, G.A. Somorjai; Surf. Sci. 65 (1977) 419
- 13 G.A. Somorjai, D.W. Blakely; Nature 258 (1975) 580
- 14 R. Butz, H. Wagner; Vakuum-Technik 27 (1977)
- 15 B. Poelsema, R.L. Palmer, G. Comsa; Surf. Sci. 123 (1982) 152
- 16 K. Besocke, B. Krah1-Urban, H. Wagner; Surf. Sci. 68 (1977) 39
- 17 G.E. Rhead; Surf. Sci. 68 (1977) 20
- 18 B. Lang, R.W. Joyner, G.A. Somorjai; Surf. Sci. 30 (1972) 440
- 19 J. Perdereau, G.E. Rhead; Surf. Sci. 24 (1971) 555
- 20 K. Besocke, H. Wagner; Surf. Sci. 53 (1975) 351
- 21 H. Richter; Diplomarbeit, Frankfurt/Main 1978
- 22 M.C. Desjonquères, F. Cyrot-Lackmann; Sol. St. Com. 18 (1976) 1127
- 23 U. Gerhardt, G. Franz-Möller; Proc. 7th Intern. Vac. Congr. a. 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces, Vienna 1977, Vol. 2, 897
- 24 G.E. Rhead, J. Perdereau in: Structure et Propriétés des Surfaces des Solides Colloque CNRS, 1969
- 25 H.E. Farnsworth, R.E. Schlier, T.H. George, R.M. Burger; J. Appl. Phys. 26 (1955) 252
- 26 R.K. Sherburne, H.E. Farnsworth; J. Chem. Phys. 19 (1951) 387
- 27 H.E. Farnsworth, R.F. Woodcock; Advan. Catalysis 9 (1957) 123
- 28 H. Kobayashi, S. Yoshida, M. Yamaguchi; Surf. Sci. 107 (1981) 321
- 29 M.A. van Hove, G.A. Somorjai; Surf. Sci. 92 (1980) 489
- 30 D.A. King; J. Vac. Sci. Technol. 17 (1980) 241
- 31 H. Hopster, H. Ibach, G. Comsa; J. Catalysis 46 (1977) 37
- 32 J.J. McCarroll; Surf. Sci. 53 (1975) 297
- 33 Y. Iwasawa, R. Mason, M. Textor, G.A. Somorjai; Chem. Phys. Let. 44 (1976) 468
- 34 J. Lopez, G. Allan; Surf. Sci. 117 (1982) 208
- 35 M. Henzler, J. Clabes; Proc. 2. Internl. Conf. on Solid Surfaces, 1974; Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 2, 1974

- 36 F.P. Netzer, R.A. Wille; Surf. Sci. 74 (1978) 547
- 37 W. Schmitz, W. Mehlhorn; J. Phys. E 5 (1972) 64
- 38 H. Hafner, J.A. Simpson, C.E. Kuyatt; Rev. Scient. Instr. 39 (1968) 33
- 39 H.-D. Schmick, H.N. Wassmuth; Surf. Sci. 123 (1982) 471
- 40 H. Ibach, D. Bruchmann; Phys. Rev. Let. 41 (1978) 958
- 41 S. Roberts; Phys. Rev. 114 (1959) 104
- 42 V. Ponec, Z. Knor, S. Černý; Adsorption on Solids, London 1974
- 43 a) A. Chutjian; Phys. Let. 11 (1967) 615
b) G. Comsa; Surf. Sci. 81 (1979) 57
- 44 a) J.E. Demuth, T.N. Rodin; Surf. Sci. 45 (1974) 249
b) P.H. Holloway; J. Vac. Sci. Technol. 18 (1981) 653
- 45 A.U. McRae; Surf. Sci. 1 (1964) 319
- 46 P.A. Marcus, J.E. Demuth, D.W. Jepsen; Surf. Sci. 53 (1975) 501
- 47 R.L. Park, J.E. Houston; Surf. Sci. 18 (1969) 213
- 48 H. Richter, U. Gerhardt; eingereicht bei Phys. Rev. Let.
- 49 J.E. Demuth, N.J. Di Nardo, G.S. Cargil; Phys. Rev. Let. 18 (1983) 1373
- 50 H. Richter, N. Gehrman, U. Gerhardt; zur Veröffentlichung in Surf. Sci.
vorbereitet
- 51 Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl., Bd.I, 4. Teil, Kristalle, 1955
- 52 A.U. McRae; Appl. Phys. Let. 2 (1963) 88
- 53 a) P.H. Holloway, J.B. Hudson; Surf. Sci. 43 (1974) 123
b) D.F. Mitchell, P.B. Sewell, M. Cohen; Surf. Sci. 61 (1976) 355
- 54 a) A. Benninghoven, K.H. Müller, M. Schemmer, P. Beckmann; Appl.
Phys. 16 (1978) 367
b) P.A. Holloway; Surf. Sci. 111 (1981) 300
- 55 M. Salméron, A.M. Baro, J.M. Rojo; Phys. Rev. B 13 (1976) 4348
- 56 A.M. Baro, M. Salméron, J.M. Rojo; J. Phys. F Metal Phys. 5 (1975) 826
- 57 E.N. Sickafus; Surf. Sci. 100 (1980) 529
- 58 F.W.G. Kohlrausch; Praktische Physik, Bd. 1, Teubner, Stuttgart 1968
- 59 a) A.M. Horgan, I. Dalins; Surf. Sci. 36 (1973) 526
b) C. Benndorf, B. Egbert, C. Nöbl, H. Seidel, F. Thieme; Surf.
Sci. 92 (1980) 636
- 60 D.F. Mitchell, M.J. Graham; Surf. Sci. 114 (1982) 546
- 61 J.B. Pendry; LEED, Academic Press, London, New York 1974
- 62 C.J. Powell; Surf. Sci. 44 (1974) 29
- 63 M. Henzler; Appl. Phys. 9 (1976) 11
- 64 R.L. Park; Proc. 4. Internat. Materials Symp. Structure and Chemistry of
Solid Surfaces, Ed. G.A. Somorjai; Wiley, New York 1969
- 65 a) G.C. Wang, M.G. Lagally; Surf. Sci. 81 (1979) 69
b) T.M. Lu, M.G. Lagally; Surf. Sci. 99 (1980) 695
- 66 M. Henzler; Surf. Sci. 73 (1978) 240

- 67 W.P. Ellis in: Optical Transforms, Ed. H. Lipson, Academic Press, London 1972
- 68 Die in dieser Arbeit verwendeten Beugungsmuster wurden von Prof. Dr. U. Gerhardt hergestellt. Er führte auch die optischen Beugungsexperimente durch.
- 69 a) F.P. Larkins; Appl. Surf. Sci. 13 (1982) 4
b) R. Weissmann, K. Müller; Surf. Sci. Report Bd. 1, Nr. 5 (1981)
- 70 R. Weißmann, R. Koschatzky, W. Schnellhammer, K. Müller; Appl. Phys. 13 (1977) 43
- 71 Periodic Table of the Elements; Sargent-Welch Scientific Company, Illinois, Catalog Nb. S-18806
- 72 a) D.H. Rosenblatt, J.G. Tobin, M.G. Mason, R.F. Davis, S.D. Kevan, D.A. Shirley, C.H. Li, S.Y. Tong; Phys. Rev. B 23 (1981) 3828
b) J. Stöhr, R. Jaeger, T. Kendelewicz; Phys. Rev. Let. 49 (1982) 142
c) S.Y. Tong, W.M. Kang, D.H. Rosenblatt, J.G. Tobin, D.A. Shirley; Phys. Rev. B 27 (1983) 4632
d) M. De Crescenzi, F. Antonangeli, Christina Bellini, R. Rosei; Phys. Rev. Let. 50 (1983) 1949
- 73 Chuan C. Chang; Surf. Sci. 25 (1971) 53
- 74 C. Minot, M.A. van Hove, G.A. Somorjai; Surf. Sci. 127 (1982) 441
- 75 LEED-AES-Handbuch der Vacuum Generators Ltd., England
- 76 K.H. Rieder; Surf. Sci. 128 (1983) 325
- 77 S. Daiser, K. Wandelt; Surf. Sci. 128 (1983) L213
- 78 E.A. Wood; J. Appl. Phys. 35 (1964) 1306
- 79 T.H. Upton, W.A. Goddard III; Phys. Rev. Let. 46 (1981) 1635
- 80 F.G. Fumi, M.P. Tosi; J. Phys. Chem. Solids 25 (1964) 31,45
- 81 K.H. Rieder; Surf. Sci. 118 (1982) 57
- 82 Das benutzte Channeltron wurde von Prof. Dr. U. Gerhardt hergestellt.
- 83 Die Aufnahmen der Abb. 4.8 wurden von Prof. Dr. U. Gerhardt gemacht.

LISTE DER VERÖFFENTLICHUNGEN

Vortrag "Die Struktur der Sauerstoff-Adsorptionsschicht auf Cu(001)"
bei der Frühjahrstagung Münster 1982, Festkörperphysik, der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Münster,
H. Richter, N. Gehrman, U. Gerhardt

"The adsorption sites of oxygen on Cu and Ni (001), determined from the shape of the LEED spots"
H. Richter, U. Gerhardt; Phys. Rev. Let., 24. Okt. 1983

"Oxygen on copper"
H. Richter, N. Gehrman, U. Gerhardt; in Vorbereitung zur Veröffentlichung
bei Surf. Sci.

LEBENS LAUF

Name: H i l m a r Hans R i c h t e r

geboren am: 7. Februar 1950

in: Sellanger (Bayern), jetzt: Selbitz

Eltern: Adolf und Alma Richter, geb. Vogel

Schulen/Studium: 1956 bis 1963 Volksschule Dörnthal (Bayern)

1963 bis 1967 Realschule Naila mit Abschluß Mittlere Reife

1967 bis 1970 Berufsschule in Frankfurt-Hoechst mit Abschluß Chemielaborant

1971 bis 1973 Hessenkolleg Frankfurt/Main mit Abschluß Allgemeine
Hochschulreife

1973 bis 1978 Physikstudium an der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt/Main,

Diplom-Vorprüfung: 27. Juni 1975

Diplom-Hauptprüfung: 12. Juli 1978

Diplomarbeit bei Prof. Dr. U. Gerhardt mit dem Thema:

"Sauerstoff-Überstrukturen auf hochindizierten Cu- und Ni-Oberflächen"

Berufsweg: 1967 bis 1970 Lehrzeit bei der Farbwerke Hoechst AG in Frankfurt-Hoechst

1970 bis 1971 Chemielaborant bei der Farbwerke Hoechst AG

seit 1978 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Physikalischen Institut der
Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/Main und
Doktorand bei Prof. Dr. U. Gerhardt

1981 bis 1983 Mitglied des Fachbereichsrates Physik

Meine akademischen Lehrer waren die Professorinnen und Professoren:

Adasch, Bass, Bethge, Constantinescu, Czerny, Doiwa, Gerhardt, Granzer, Hirst, Hoenig, Jelitto,
Kerner, Kulze, Kummer, Lüthi, Martienssen, Mauck, Mohler, Münster, Müser, Reichert, Seeberg,
Scharschmidt, Stummel, Wolf.

DANKSAGUNG

Diese Arbeit entstand am Physikalischen Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main. Allen Mitgliedern des Instituts möchte ich für ihre immer vorhandene Hilfsbereitschaft danken.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. U. Gerhardt für viele hilfreiche Diskussionen und Ideen. Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Photoemission danke ich für das stets freundliche Arbeitsklima. Während des Entstehens dieser Arbeit gehörten der Gruppe folgende Damen und Herren an:

H. Becker, E. Dietz, N. Gehrman, U. Gerhardt, C. Hohlstamm, C. Maetz, I. McGovern, A. Scheidt, A. Schütz, L. Schuhmacher, A. Seefellner, J. Würtenberg.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 65, Festkörperspektroskopie, finanziell unterstützt.

